

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-051777

(43)Date of publication of application : 19.02.2004

-----

(51)Int.Cl. C09D 17/00

B41J 2/01

B41M 5/00

C08K 5/3467

C08L101/02

C09B 67/46

C09D 11/00

-----

(21)Application number : 2002-210941 (71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 19.07.2002 (72)Inventor : KAJI HIDEAKI

KANEKO KAZUHIRO

ARAKAWA HIROMICHI

DOI RITSUKO

-----

(54) KNEADED PRODUCT FOR AQUEOUS PHTHALOCYANINE BLUE PIGMENT DISPERSION AND METHOD FOR PRODUCING THE DISPERSION AND INK COMPOSITION USING THE KNEADED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a technique for giving an aqueous phthalocyanine blue pigment dispersion and an ink composition with a phthalocyanine blue pigment dispersed stably therein(i.e. good in dispersion stability) and sustainably even under long-term storage(i.e. good in long-term storage stability).

SOLUTION: The ink composition is produced by dispersing in a water-miscible solvent a solid or semi-solid kneaded product which is prepared by kneading a mixture comprising an anionic group-bearing resin, the phthalocyanine blue pigment and a basic compound.

-----

LEGAL STATUS [Date of request for examination] 15.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]



[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

 (11)Publication number : 2004-051777

(43)Date of publication of application : 19.02.2004

-----  
(51)Int.Cl. C09D 17/00

B41J 2/01

B41M 5/00

C08K 5/3467

C08L101/02

C09B 67/46

C09D 11/00

-----  
(21)Application number : 2002-210941 (71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 19.07.2002 (72)Inventor : KAJI HIDEAKI

KANEKO KAZUHIRO

ARAKAWA HIROMICHI

DOI RITSUKO

-----  
(54) KNEADED PRODUCT FOR AQUEOUS PHTHALOCYANINE BLUE PIGMENT  
DISPERSION AND METHOD FOR PRODUCING THE DISPERSION AND INK  
COMPOSITION USING THE KNEADED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a technique for giving an aqueous phthalocyanine blue pigment dispersion and an ink composition with a phthalocyanine blue pigment dispersed stably therein(i.e. good in dispersion stability) and sustainably even under long-term storage(i.e. good in long-term storage stability).

SOLUTION: The ink composition is produced by dispersing in a water-miscible solvent a solid or semi-solid kneaded product which is prepared by kneading a mixture comprising an anionic group-bearing resin, the phthalocyanine blue pigment and a basic compound.

-----  
LEGAL STATUS [Date of request for examination] 15.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]



[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



**[Claim(s)]****[Claim 1]**

The manufacture approach of the kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid characterized by kneading the resin which has an anionic radical, a copper-phthalocyanine-blue pigment, and the mixture containing a basic compound, and manufacturing a solid-state or the semisolid-like kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid.

**[Claim 2]**

The manufacture approach of the kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid according to claim 1 that the solid content ratio in said kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid is 50 to 80 mass %.

**[Claim 3]**

The manufacture approach of the kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid according to claim 1 or 2 that the acid number of the resin which has said anionic radical is 60 - 300 mgKOH/g.

**[Claim 4]**

The manufacture approach of the kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid given in any 1 term of claims 1-3 using said basic compound of the amount from which the neutralization index of resin which has said anionic radical becomes 20% or more.

**[Claim 5]**

The manufacture approach of the kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid given in any 1 term of claims 1-4 whose rates of a mass ratio of the resin / copper-phthalocyanine-blue pigment in said kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid are 1 / 10 - 2/1.

**[Claim 6]**

The manufacture approach of the kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid given in any 1 term of claims 1-5 whose weight average molecular weight of said resin is 3000-50000.

**[Claim 7]**

The manufacture approach of an aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment kneading object given in any 1 term of claims 1-6 whose glass transition points of said resin are 90 degrees C or more.

**[Claim 8]**

The manufacture approach of the kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid which kneads in the manufacture approach of the kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid given in any 1 term of



claims 1-7 so that the mass of said mixture may not change substantially during kneading.

[Claim 9]

The manufacture approach of the kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid kneaded using the kneading machine which has a mixing vessel and an impeller in the manufacture approach of the kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid a publication in any 1 term of claims 1-8.

[Claim 10]

The manufacture approach of the kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid according to claim 9 that said kneading machine is a planetary mixer.

[Claim 11]

The manufacture approach of aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid of having the process which obtains the kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid by the manufacture approach of the kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid given in any 1 term of claims 1-10, and the process which is made distributing the kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid concerned in a water soluble solvent, and obtains aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid.

[Claim 12]

The manufacture approach of aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid of having the process which manufactures the kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid within a mixing vessel by the manufacture approach of the kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid according to claim 9 or 10, and the process which adds a water soluble solvent to said kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid in this mixing vessel, and adjusts the viscosity of said kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid within this mixing vessel in the manufacture approach of aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid according to claim 11.

[Claim 13]

The manufacture approach of the aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid characterized by distributing said kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid using the disperser which used media into the water soluble solvent in the manufacture approach of aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid according to claim 11 or 12.

[Claim 14]

The manufacture approach of an ink constituent of diluting with a water soluble solvent the



aquosity copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid obtained by the manufacture  
approach of aquosity copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid given in any 1  
term of claims 11-13, and manufacturing an ink constituent.

---

---



**[Detailed Description of the Invention]****[0001]****[Field of the Invention]**

This invention is suitable for especially ink jet record about the manufacture approach of aquosity copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid and an ink constituent of having used the kneading object for aquosity copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid, and this.

**[0002]****[Description of the Prior Art]**

Conventionally, in the liquid medium which uses water as a principal component, the watercolor pigment dispersion liquid which distributed the pigment are proposed, this is diluted, and the ink constituent is manufactured.

In manufacturing watercolor pigment dispersion liquid, it is common to mix a pigment, water, an organic solvent, resin, and alkali chemicals, and to perform distributed processing of a pigment using a disperser. Consequently, the watercolor pigment dispersion liquid which two or more resin coated particles by which the particle-like pigment was covered with resin distributed in the water soluble solvent are obtained.

**[0003]**

on the other hand, if the ink constituent for ink jet record is manufactured using watercolor pigment dispersion liquid, what lightfastness, a water resisting property, etc. were markedly alike, and was excellent compared with the thing using the conventional color will be obtained. In addition, in the ink constituent for ink jet record, the stability (regurgitation stability) when being breathed out from an ink jet, mothball stability, etc. are severely demanded as compared with other applications. That is, the detailed pigment particle to which particle diameter was equal as much as possible needs to be distributing to stability over a long period of time in a liquid medium, after having been covered by resin. And in order to satisfy these demands, to have good distributed stability and the distributed stability in which a mothball is possible in the phase of watercolor pigment dispersion liquid is needed.

**[0004]**

So, recently, examination is beginning to be variously performed about a presentation, the distributed approach of a pigment, etc. of having been suitable for ink jet record about watercolor pigment dispersion liquid.

For example, water soluble resin and the water solution which dissolved the alkali component in water are created, and after adding a pigment to this and agitating enough, the method of making it distribute using the sand mill of a high speed with still higher distributed effectiveness etc., and obtaining watercolor pigment dispersion liquid is proposed.

The adjustment approach of distributing a pigment and a polymer dispersant in an aquosity carrier medium after obtaining a dispersing element with 2-roll milling equipment, and



obtaining pigment dispersion liquid is indicated by JP,6-157954,A. According to the example, it is the manufacture approach of mixing the dispersing element of a pigment and a polymer dispersant, the potassium hydroxide which is a neutralizer, and water, and obtaining pigment dispersion liquid.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

However, although detailed-ization of a pigment progressed rather than the non-kneaded thing by kneading beforehand with 2-roll milling equipment and improvement in the dispersibility to the inside of an aqueous carrier medium could be aimed at by said manufacture approach, there was a problem which cannot prevent thoroughly the pigment floc produced in case the dispersing element of a pigment and a polymer dispersant is distributed into an aqueous carrier medium.

Moreover, in this approach, the problem [ time amount / distributed ] that a rear spring supporter and manufacture effectiveness were low was in long duration. Moreover, also in the watercolor pigment dispersion liquid obtained by carrying out in this way, distributed stability was still inadequate.

[0006]

In addition, the process which manufactures watercolor pigment dispersion liquid using a sand mill is performed using the dispersion liquid of hypoviscosity with usually small solid content ratios, such as a pigment. Therefore, a powerful shear cannot start a pigment easily and grinding the big and rough particle of a pigment takes much time amount.

Moreover, the big and rough particle with a particle size [ of a considerable amount ] of 1 micrometers or more is contained in the watercolor pigment dispersion liquid obtained by carrying out in this way also after distribution. And since the regurgitation stability of an ink jet was not securable the way things stand, the process which removes this big and rough particle by centrifugal separation, filtration, etc. further is required, and there was a problem of decline in the further manufacture effectiveness and decline in yield.

[0007]

\*\*\*\* this invention with said situation -- it is \*\* and let it be a technical problem to offer the technique in which the copper phthalocyanine blue which is a blue pigment distributes to stability (distributed stability being good), and it is maintained also in a mothball and in which mothball stability can obtain good aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid and an ink constituent.

Moreover, the time amount which manufacture of distributed time amount etc. takes is short, and makes it a technical problem to offer the manufacture approach of aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid with high manufacture effectiveness, and an ink constituent.

Moreover, let it be a technical problem to offer the manufacture approach of aqueous



copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid with high yield, and an ink constituent. Let it be a technical problem to offer the technique in which the ink constituent excellent in especially the regurgitation property for ink jet record can be obtained.

[0008]

[Means for Solving the Problem]

In order to solve the above-mentioned technical problem and to produce aquosity copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid with good distributed stability, after this invention persons blended the basic compound with resin and the mixture containing a copper-phthalocyanine-blue pigment further, kneaded by hyperviscosity and produced the kneading object, they found out that the method of manufacturing aquosity copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid or the ink constituent using this using this was suitable.

That is, in order that this invention persons may solve said technical problem, the resin which has an anionic radical, a copper-phthalocyanine-blue pigment, and the mixture containing a basic compound are kneaded, and the manufacture approach of the kneading object for aquosity copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid characterized by manufacturing a solid-state or the semisolid-like kneading object for aquosity copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid is offered.

[0009]

Moreover, this invention persons offer the manufacture approach of aquosity copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid of having the process which manufactures this kneading object for aquosity copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid, and the process which the solution which uses water as a principal component is made distributing this kneading object, and manufactures aquosity copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid by the manufacture approach of the above-mentioned kneading object for aquosity copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid.

In addition, let the thing under mixture and kneading or after kneading be a kneading object for the thing before kneading in this description in the production process of the kneading object for aquosity copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid.

Furthermore, this invention persons offer the manufacture approach of an ink constituent of having the process which manufactures said aquosity copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid, and the process which dilutes these aquosity copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid with a water soluble solvent, and obtains an ink constituent.

[0010]

[Embodiment of the Invention]

The anionic radical of resin is neutralized by kneading the resin and the copper-phthalocyanine-blue pigment which have an anionic radical under basic compound



existence. Therefore, the dispersibility of this resin and solubility improve as compared with the case where a basic compound does not exist, and resin will be in the partial dissolution or a swelling condition, it is kneaded with a copper-phthalocyanine-blue pigment, resin adsorption on a copper-phthalocyanine-blue pigment front face advances at this time, and a kneading object turns into a hyperviscous clay-like kneading object by existence of this basic compound.

[0011]

In the manufacture approach of said kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid, this invention persons found out the desirable thing further again, when the thing from which the mass of said mixture does not change substantially during kneading and to knead like raised the dispersibility of the copper-phthalocyanine-blue pigment at the time of kneading.

[0012]

In addition, if a kneading process is performed using the kneading machine of a open system like for example, 2 rolls or 3 rolls, since the water or the water-soluble organic solvent in a kneading object will evaporate in the temperature rise at the time of kneading, lifting of the solid content ratio of a kneading object is remarkable. For this reason, a basic compound is added in early stages of kneading, and the effectiveness of having neutralized the anionic radical of resin and having raised that dispersibility or solubility is reduced.

[0013]

When kneading by open system like still such a roll ink mill is performed, although a copper-phthalocyanine-blue pigment is finely ground in response to a share between rolls, since a solid content ratio rises remarkably as mentioned above at the time of kneading termination, surely it will be in the condition that the kneading object front face got dry. For this reason, at the distributed process following this, when producing aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid, water or a water-soluble organic solvent must be further added in this kneading object, and grinding of a solid chip and distribution of the dissolution and a copper-phthalocyanine-blue pigment must be performed. Therefore, a burden is placed on the distributed process following roll milling, and even if distributed time amount long-duration-izes and distributes long duration, a big and rough particle may remain.

[0014]

On the other hand, the mass of mixture can obtain the kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid, without [ which does not change substantially ] producing problems, such as lifting of the viscosity of a kneading object, and an increment in a solid content ratio, if it kneads like.

[0015]

It is desirable to knead using the kneading machine which has a mixing vessel and an impeller in the manufacture approach of said kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue



pigment dispersion liquid furthermore. It is possible to seal a stirred tank in such a kneading machine unlike the above roll ink mills, evaporation of the water under kneading or a water-soluble organic solvent is prevented, and the mass of mixture can be prevented from changing substantially during kneading.

For this reason, mixed distribution can be easily carried out into the water soluble solvent for the dilution added in order for the solid content ratio of this kneading object not to rise too much-and-to-move-to-a-distributed-process,-and-dispersion-liquid-can-be-produced-efficiently.

[0016]

It is desirable that said kneading machine is furthermore a planetary mixer. The biaxial impeller which performs rotation and revolution mutually is used for a planetary mixer, it has the structure which stirs and kneads the kneading object in a stirred tank, and there are few dead spaces to which an impeller does not reach into a stirred tank. Moreover, although the configuration of a wing is thick and can cover a heavy load, on the other hand, it can also be used like the usual agitator which turns an impeller in a stirred tank. for this reason, from a heavy load field to a low loading field, the width of face of the kneaded object made into a processing object is wide, and, on the other hand, water or a water-soluble organic solvent is one of the kneading objects after kneading termination as it is -- it is -- the \*\* which adds both and does not pick out a kneading object from a planetary mixer for all the actuation stirred [ is diluted and ] and distributed -- this -- it can carry out in the same mixer.

[0017]

In addition, when distributing this to a water soluble solvent and producing aquosity copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid using said kneading object for aquosity copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid, it is desirable to make it distribute by the disperser which used media. By using such a disperser, diameter[ of a granule ]-izing by grinding of a copper-phthalocyanine-blue pigment and resin adsorption on this copper-phthalocyanine-blue pigment front face can be advanced simultaneously.

[0018]

In aquosity copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid, the distributed condition of a copper-phthalocyanine-blue pigment is influenced by the particle size of a copper-phthalocyanine-blue pigment, the particle size of the resin coated particle with which the copper-phthalocyanine-blue pigment was covered by resin, the ratio of a copper-phthalocyanine-blue pigment and resin, resin, the presentation of a water soluble solvent, etc. And in the ink constituent for ink jet record, it is desirable that the detailed resin coated particle from which the front face of the particle of a detailed copper-phthalocyanine-blue pigment was thinly covered with resin by homogeneity distributes to stability in a water soluble solvent, and after a mothball is maintained for the distributed condition, in order to acquire effectiveness, such as regurgitation stability.



[0019]

In addition, in this invention, a water soluble solvent or an aqueous medium shall show the solvent containing water or the water-soluble organic solvent underwater mixed with water easily.

[0020]

Hereafter, about the manufacture approach of the kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue-pigment-dispersion liquid, the manufacture approach of aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid, and the manufacture approach of an ink constituent, an example is given in order and this invention is explained to a detail.

[0021]

(1) The manufacture approach of the kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid

In manufacture of the kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid at least \*\*1 Resin which has an anionic radical,

\*\*2 Copperphthalocyanine-blue pigment,

\*\*3 A basic compound,

The mixture of \*\*\*\*\* preparation is kneaded and it is characterized by manufacturing a solid-state or the semisolid-like kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid.

[0022]

In addition, \*\*1 Resin and \*\*2 The solid content ratio, which set the copper-phthalocyanine-blue pigment has desirable 60 - 80 mass % among the kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid obtained. Since a share for a copper-phthalocyanine-blue pigment to make [ not to fully perform kneading, since the viscosity of mixture falls / a solid content ratio / under by 50 mass %, but ] it cracking does not occur enough but becomes inadequate, it is not desirable. And by raising a solid content ratio in this way, the viscosity of the kneading object under kneading can be moderately kept high, the share which starts a kneading object from the kneading machine under kneading can be enlarged, and the coat by grinding of the copper-phthalocyanine-blue pigment in a kneading object and the resin of a copper-phthalocyanine-blue pigment can be advanced simultaneously. If a solid content ratio exceeds 80 mass %, kneading will become difficult, though it compares and warms and resin is fully softened. Moreover, it becomes difficult to dissolve in a water soluble solvent and to distribute it at the time of aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid manufacture, or there is a possibility that hypoviscosity-ization by the water soluble solvent may become difficult.

[0023]

Hereafter, each configuration is explained to a detail.

\*\*1 Resin which has an anionic radical



The resin which has an anionic radical carries out the polymerization of the monomer containing the monomer component which has at least one or more sorts of anionic radicals, and the monomer containing this anionic radical functions as a hydrophilic radical. In addition, it is desirable that the hydrophobic monomer which has a hydrophobic radical contains in other monomers used for a polymerization. It is desirable to use the resin with which the monomer component which has the hydrophilic radical which consists of an anionic radical as ~~resin which has an anionic radical, and the monomer component which has a hydrophobic radical live together.~~

[0024]

As such resin, styrene resin, acrylic acid system resin, maleic acid system resin, poly vinyl acetic acid system resin, poly vinyl sulfonic acid system resin, polyester system resin, polyurethane system resin, polyamide system resin, poly vinyl alcohol system resin, poly pyrrolidone resin, cellulose type resin, etc. can be illustrated.

[0025]

As the hydrophobic monomer which has the hydrophobic group used for said resin, Acrylic acid (meta) alkyl ester, such as methyl (meta) acrylate and ethyl (meta) acrylate; Acrylic acid (meta) allyl ester, such as phenyl (meta) acrylate, benzyl (meta) acrylate, and phenylethyl (meta) acrylate;

Sulfonic group content (meta) acrylic ester, such as sulfoethyl (meta) acrylate and sulfopropyl (meta) acrylate;

Acrylic ester of hydroxyl group content, such as hydroxyethyl (meta) acrylate and hydroxypropyl (meta) acrylate, (meta);

Styrene system monomers, such as styrene, alpha methyl styrene, and vinyltoluene;

~~AKURIRO nit nit; -- acrylamide; -- vinyl acetate; -- vinyl chloride; -- vinyl pyrrolidone; -- vinyl alcohol; -- ethylene; etc. can be illustrated.~~

To a styrene system monomer and a pan, a styrene monomer is desirable especially. these -- one sort -- or two or more sorts can be used together and it can use.

[0026]

In addition, acrylate (meta) shows acrylate and/or methacrylate and an acrylic acid (meta) shows an acrylic acid and/or methacrylic acid.

As a monomer which has an anionic radical, a carboxylic acid, a sulfonic acid, a phosphoric acid, etc. can be illustrated. Especially, from the point of distributed stability and mothball stability, the monomer containing a carboxyl group is desirable, for example, (meta) an acrylic acid, a maleic anhydride, etc. are mentioned.

Especially (meta) in this invention, when the acrylic acid system monomer which has the structure originating in an acrylic acid from the point of distributed stability and mothball stability (meta) is used, it is desirable.

[0027]



Furthermore, the resin which has an anionic radical from the point of distributed stability and mothball stability has the desirable copolymer resin which consists of a styrene monomer component which is a hydrophobic monomer component, and a monomer component which has an anionic radical.

In addition, the monomer which has an anionic radical is desirable in it being a hydrophilic monomer at this time.

[0028]

In the copolymer resin which consists of a styrene monomer component and a monomer component which has an anionic radical, when the styrene monomer component is preferably contained below 95 mass % more than 70 mass % more than 50 mass % from the point of distributed stability and mothball stability, it is desirable.

[0029]

By carrying out the content of the styrene monomer component in the copolymer resin to more than 50 mass %, the hydrophobicity of copolymerization resin increases and the resin coat to a copper-phthalocyanine-blue pigment is more firmly performed in a drainage system. Consequently, when the ink constituent produced through aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid is used for an ink jet, even if a resin coated particle is heated, the particle size is stable and particle-size stability improves. And regurgitation stability improves and high printing concentration is obtained. It is still more effective also for the improvement in endurance of the paint film on recorded media. In addition, there is a possibility that the content of the monomer component which has the anionic radical which contributes to distribution will fall if 95 mass % is exceeded, and the distributed stability in a drainage system and mothball stability may fall.

In addition, in this invention, in only calling it a monomer, it points out the monomer before a polymerization, and in calling it a monomer component, it shall show the structure of the monomer origin included in resin.

[0030]

Moreover, let the acid number of resin preferably be the range of 120 - 170 mgKOH/g still more preferably 100 to 180 mgKOH/g 60 to 300 mgKOH/g from the point of long-term preservation stability. In addition, the acid number is the number of milligrams (mg) of a potassium hydroxide (KOH) required to neutralize 1g of resin, and is an amount shown by mgKOH/g.

When the acid number is smaller than 60, a hydrophilic property becomes small and there is a possibility that the distributed stability of a copper-phthalocyanine-blue pigment may fall. On the other hand, when the acid number is larger than 300, there is a possibility that may become easy to generate condensation of a copper-phthalocyanine-blue pigment, and the water resisting property of the printing article using an ink constituent may fall.

[0031]

In addition, mass average molecular weight of the resin which has an anionic radical is set to



5000-30000 preferably [ it is desirable to 3000-50000, and a pan, and ] to 4000-40000, and a pan. The reason made or more into 3000 is because there is an inclination for long-term preservation stability to fall, although such first stage-dispersibility that it is low molecular weight is excellent. In addition, when 50000 is exceeded, the viscosity of aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid not only becomes high, but it is in the inclination for the dispersibility of resin, solubility, etc. to fall.

~~By using the resin which has the weight-average molecular weight of the above-mentioned desirable range, the stability of the copper-phthalocyanine-blue pigment in a water soluble solvent and the endurance of the paint film formed on recorded media can be reconciled.~~

[0032]

Moreover, 90 degrees C or more of 100 degrees C or more of glass transition points of resin are preferably made into 150 degrees C or less substantially.

The endurance of the image formed with the ink constituent as a glass transition point is 90 degrees C or more improves, and the thermal stability of an ink constituent improves. for this reason, the ink jet record produced from these watercolor pigment dispersion liquid -- service water -- even if it uses a sex ink constituent for thermal jet type ink jet record, property change which starts the poor regurgitation with heating is not produced, but it is desirable. In addition, modification of molecular weight etc. can adjust the glass transition point of resin.

[0033]

**\*\*2 Copper-phthalocyanine-blue pigment**

As said copper-phthalocyanine-blue pigment, a well-known thing can be especially used without a limit. For example, Pigment Blue 15:1 (P. B.15:1), Pigment Blue 15:2 (P. B.15:2), Pigment Blue 15:3 (P. B.15:3), Pigment Blue 15:4 (P. B.15:4), and Pigment Blue 15:6 (P. B.15:6) can be used. Especially, Pigment Blue 15:3 (P. B.15:3) and Pigment Blue 15:4 (P. B.15:4) are suitable.

[0034]

As for said copper-phthalocyanine-blue pigment, it is desirable that 16-73 mass % combination of is done into mixture. Since more ink constituents can be manufactured, it becomes advantageous on productive efficiency to raise the concentration in aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid as much as possible, and to produce it, in order to dilute aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid generally and to obtain the ink constituent of fixed pigment concentration. However, since the preservation stability of aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid gets worse, to raise copper-phthalocyanine-blue pigment concentration is substantially made into 40 to 60 mass % preferably below 73 mass % from the point of stability reservation, such as the distributed stability of a copper-phthalocyanine-blue pigment, and a kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid.

[0035]



Moreover, a phthalocyanine derivative can be used together, in order to stabilize distribution of a copper-phthalocyanine-blue pigment so that it may usually be used in pigment-content powder. As these derivatives, the compound which permuted a sulfone radical, a carboxyl group, a phosphate group, a chloro sulfonyl radical, a phthalimidomethyl radical, a chloro methyl group, the amino group, and an amide group by the phthalocyanine can be mentioned.

[0036]

Although resin furthermore covers a copper-phthalocyanine-blue pigment front face to stability about the rate of a mass ratio of a copper-phthalocyanine-blue pigment and resin (Resin), a complement and content of the resin which is enough if it exists, and surpasses it are not desirable rather. Since the resin of isolation which does not stick to a copper-phthalocyanine-blue pigment will increase when aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid and an ink constituent are produced if resin recognizes excessive-amount existence, when it is especially used as an ink constituent for ink jet record, the danger that this resin will fix to an ink nozzle, and will tend to cause poor ink regurgitation, and the problem of this poor regurgitation will occur especially in a thermal jet printer is high. Therefore, in manufacture of the kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid of this invention, as for the rate of a mass ratio of the resin / copper-phthalocyanine-blue pigment in said kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid, it is desirable that it is  $1/10 \sim 2/1$ , and it is still more desirable that it is  $3/10 \sim 7/10$ .

[0037]

In the kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid, it is needed for the resin of the amount which can cover the front face of a copper-phthalocyanine-blue pigment uniformly to contain. For this reason, if there are too many rates of a compounding ratio of a copper-phthalocyanine-blue pigment, a copper-phthalocyanine-blue pigment will not fully be covered with resin, but there is a possibility that distributed stability and mothball stability may fall. However, if the superfluous resin exceeding this initial complement contains so much, it becomes the cause of viscosity lifting and is not desirable when the resin which exists in the state of a particle condition or the dissolution increases into water or a water-soluble organic solvent, without adhering to the front face of a copper-phthalocyanine-blue pigment.

[0038]

**\*\*3 A basic compound**

By mixing the resin and the basic compound which have an anionic radical, the kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid with which said anionic radical was neutralized is obtained. Consequently, the compatibility of the kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid and water improves, at the time of manufacture of aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid,



the kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid distributes promptly underwater, and manufacture effectiveness improves. Moreover, the distributed condition of the resin coat copper-phthalocyanine-blue pigment in aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid becomes more stable, and mothball stability's [ distributed stability and ] improves.

[0039]

Moreover, if a basic compound is blended, it can knead in the condition that a copper-phthalocyanine-blue pigment tends [ fully ] to be covered with the interaction of a basic compound and the resin which has an anionic radical by resin. Therefore, a copper-phthalocyanine-blue pigment is pulverized during kneading, the process from which a big and rough particle is removed at a process after a big and rough particle tends to decrease can be skipped, and the effectiveness that yield improves is also acquired.

[0040]

As a basic compound, both an inorganic system basicity compound and an organic system basicity compound can be used. In the point of being easy to adjust alkali reinforcement, an inorganic system basicity compound is more desirable.

[0041]

An amine etc. is mentioned as an organic system basicity compound. For example, general amines, such as monomethylamine, dimethylamine, a trimethylamine, ethylamine, diethylamine, and triethylamine, can be illustrated. Since it is generally liquid in the case of an amine, it can use with a gestalt as it is.

As an inorganic system basicity compound, carbonate [ of alkaline earth metal, such as a carbonate of alkali metal, such as a hydroxide of alkali metal, such as a potassium and sodium, an ammonium hydroxide; potassium, and sodium, cull SIMM and barium, ]; etc. can be illustrated.

[0042]

Especially, since it is effective for neutralization of the resin containing an anionic radical raising the dispersibility of this resin, the thing of a strong base is desirable and, specifically, the hydroxide of alkali metal, such as a potassium hydroxide and a sodium hydroxide, is desirable.

In order for a basic compound to acquire the above-mentioned effectiveness efficiently, adding as a water solution is suitable. For this reason, a water-soluble basic compound is used suitably.

In addition, an inorganic system basicity compound is usually used from the point of the improvement in miscibility etc. with the gestalt of the water solution of 20 - 50 mass % concentration extent.

[0043]

It is desirable to use the basic compound of an amount with which the neutralization index of



resin which has said anionic radical becomes 20% or more, and 80% - especially 120% of substantially, also in order for the loadings of a basic compound to have distributed stability at the time of a mothball and not to gel at it, they are desirable, and desirable. [ 200% or less of ] By setting it as the desirable range, improvement in the distributed rate in a water soluble solvent, distributed stability, and mothball stability are improved more.

[0044]

~~Before kneading a basic compound, what package mixing is carried out and is considered as mixture with other combination components blended with mixture is still more desirable.~~

For example, although mixture mixes the resin, the water, and the basic compound which contain an anionic radical beforehand, produces the resin water solution, it can add for other combination components, such as a copper-phthalocyanine-blue pigment, and it can be divided into two or more steps, can be mixed and can also manufacture this The way which carries out package combination of a basic compound and other combination components, and produces the mixture for kneading is desirable at the point that adsorption on the front face of the copper-phthalocyanine-blue pigment of this resin advances efficiently.

In addition, a neutralization index is a value calculated by the following formula here.

Neutralization index (%) =  $\frac{(\text{mass g} \times 56 \times 1000 \text{ of basic compound})}{(\text{amount of equivalent} \times \text{resin of resin acid number} \times \text{basicity compound (g)})} \times 100$

It means that the superfluous base more than a required base is theoretically used for neutralizing the acid number which resin has [ a neutralization index (%) ] in 100% or more.

[0045]

#### \*\*4 A water-soluble organic solvent

In manufacturing the kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid, it is desirable to knead under a certain amount of solvent existence. Since it cannot fully knead or the front face of a copper-phthalocyanine-blue pigment does not get wet unless a solvent exists, there is a possibility that covering according to resin may become inadequate.

[0046]

Then, if a water-soluble organic solvent is blended with the kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid, the uniform coat of resin can be formed in the front face of the particle of a copper-phthalocyanine-blue pigment by dissolving and part-dissolving or making said resin swell by this water-soluble organic solvent. Consequently, in aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid and an ink constituent, distributed stability can be raised further.

In addition, since the water solution of a basic compound is used or a basic compound plays the role of the solvent of the above [ these ] like an amine in the case of like [ liquid ], it may be necessary not to dare add a water-soluble organic solvent.

[0047]



As a water-soluble organic solvent, a well-known thing can be especially used without a limit.  
For example, glycols, such as ethylene glycol, a diethylene glycol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, propylene glycol, a polyethylene glycol, and a polypropylene glycol;

Diols, such as butanediol, pentanediol, hexanediol, and these, diol of the same family;

Glycol ester, such as lauric acid propylene glycol;

Diethylene glycol ether, such as ethylene glycol monobutyl ether and carbitol;

Mono-glycol ether, such as cellosolve containing diethylene glycol monoethyl, diethylene glycol monobutyl, diethylene glycol mono-hexyl, propylene glycol ether, the dipropylene glycol ether, and the triethylene glycol ether;

Alcohols, such as a methanol, ethanol, isopropyl alcohol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, butyl alcohol, pentyl alcohol, and these, alcohol of the same family;

Or other solvents of various kinds of known as a water-soluble organic solvent, such as lactams, such as lactone, such as a sulfolane, ester, a ketone, and gamma-butyrolactone, and N-(2-hydroxyethyl) pyrrolidone, a glycerol, and its derivative, can be mentioned.

these water-soluble organic solvents -- one sort -- or two or more sorts can be mixed and it can use.

Although selection of a water-soluble organic solvent is decided with the resin to be used, a thing with a certain amount of solubility is desirable, and the addition is adjusted by the solubility of resin.

[0048]

In aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid or an ink constituent, in order that a water-soluble organic solvent may also play a role of a desiccation inhibitor, they are a high-boiling point and low volatility, its polyhydric alcohol of high surface tension is desirable, and its glycols, such as a diethylene glycol and triethylene glycol, are especially desirable. Generally glycols are contained in the ink constituent in many cases, and even if it remains in a final product, it is satisfactory.

[0049]

in addition -- although a water-soluble organic solvent changes also with resin to be used -- usually -- the inside of the mixture of preparation -- ten to 50 mass % -- it is made desirable 20-40 mass % combination. The addition is 1 of the amount of resin / about 2 to 5 times, and is about 1 to 4 times of the amount of resin preferably. It can dissolve and part-dissolve, the amount of a water-soluble organic solvent cannot make resin swell less than [ of the amount of resin ] in 1/2, but there is a possibility that the distributed stability of a copper-phthalocyanine-blue pigment may fall. Moreover, since the mixture viscosity for kneading falls and sufficient kneading cannot be performed if 5 times are exceeded, the dispersibility of a copper-phthalocyanine-blue pigment falls and there is a possibility of producing image quality lowering of the poor regurgitation, in an ink constituent. In addition, it is desirable when what originates in a basic compound etc. and plays the role of a solvent as



mentioned above is blended with others, and the loadings of a water-soluble organic solvent are determined in consideration of this.

[0050]

Moreover, when a water-soluble organic solvent is preferably blended 1 / three to 1 time 1/5 or more times with a mass ratio to a copper-phthalocyanine-blue pigment, it is desirable. A kneading process advances by this, resin being always in a fritting solution or a swelling condition, and the resin coat to a copper-phthalocyanine-blue pigment front face is performed good. In less than 1/5 time, the front face of a copper-phthalocyanine-blue pigment cannot fully be wet in early stages of kneading, or it can dissolve and part-dissolve, resin cannot be made to swell, but there is a possibility that the effectiveness cannot fully be acquired.

[0051]

**\*\*5 The kneading approach**

In this invention, a water soluble solvent is not made to distribute a direct copper-phthalocyanine-blue pigment, but first, after kneading a copper-phthalocyanine-blue pigment with resin etc., it distributes to a water soluble solvent. Therefore, since a copper-phthalocyanine-blue pigment is pulverized at the time of this kneading, a big and rough particle can be decreased.

[0052]

In addition, in order to add a basic compound as mentioned above at this time, a big and rough particle decreases remarkably also by the interaction of a basic compound and the resin which has an anionic radical.

Therefore, the process which removes this big and rough particle can be skipped, and yield can be raised while manufacture effectiveness improves.

[0053]

In this invention, when the mass of mixture (kneading object) kneads like to the appearance whose water, water-soluble organic solvent, etc. do not evaporate during kneading and which does not change substantially, it is desirable. Therefore, the solvent of a constant rate always exists from kneading initiation before termination and in mixture, it is transposed to the resin in which the solvent which wet the front face of a copper-phthalocyanine-blue pigment in early stages of kneading carried out dissolution and swelling or the partial dissolution preferably with the solvent concerned, the coat by the resin of a copper-phthalocyanine-blue pigment advances smoothly, and the copper-phthalocyanine-blue pigment concerned is fully covered. Consequently, the distributed stability of aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid or an ink constituent and mothball stability improve remarkably.

[0054]

Furthermore, a solvent can get down as \*\*\*\*\* mostly with the time of kneading initiation after kneading termination, and the dissolution of the mixture after kneading and distribution can be advanced extremely for a short time.



And for that, it is desirable when the kneading machine with which the kneading machine kneaded by the closed system was equipped with \*\*\*\*\*, the mixing vessel, and the impeller of one shaft or a multiple spindle is used. Although especially the number of impellers is not limited, in order to acquire a high kneading operation, the thing of two or more impellers is desirable.

[0055]

-- If the kneading machine of such a configuration is used, after manufacturing the kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid, in the same mixing vessel, this is diluted with a direct water soluble solvent, can be distributed, and aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid can be manufactured.

In addition, if mass does not change substantially, suppose that the weight of the kneading object under kneading or after kneading is preferably maintained in the range more than 90 mass % to the charge of the mixture before kneading.

[0056]

As such equipment, a Henschel mixer, a pressurized kneader, a Banbury mixer, a planetary mixer, etc. are illustrated, and a planetary mixer etc. is especially suitable. In this invention, although it changes in the range where the viscosity of a kneading object is large depending on the kneading condition of a kneading object in order to knead in the condition that copper-phthalocyanine-blue pigment concentration and the solid content concentration which consists of a copper-phthalocyanine-blue pigment and resin are preferably high, especially a planetary mixer is because it can respond to a large area from hypoviscosity to hyperviscosity.

[0057]

Drawing 1 · drawing 3 show an example of the configuration of a planetary mixer. The sign 1 in drawing 1 is a mixing vessel, and inside the top face of the upper part member 2 of the mixing vessel 1 by which abbreviation two piece housing is carried out up and down, the mixing vessel 1 of this hollow cylinder form is formed free [ a revolution of the impellers 4 and 5 which consist of a frame type blade ], as the enlarged drawing showed to drawing 2 .

[0058]

And at the time of churning, the upper part member 2 and the lower part member 3 unify, and it becomes a closed system. The impellers 4 and 5 which were shown with the enlarged drawing inside the upper part member 2 of a mixing vessel 1 at drawing 2 and which consist of a frame type blade are held like at one rotor 6. A revolution (revolution) of a rotor 6 rotates impellers 4 and 5 in the same direction (rotation). And kneading of the so-called kneading object with which the mixing vessel 1 interior was loaded while carrying out the sun and planet motion (planetary motion) when two impellers 4 and 5 carry out rotation motion with the orbital motion of a rotor, respectively is performed to the appearance shown in drawing 3 . In addition, it is the locus at the head of two impellers 4 and 5 in revolution 1 revolution of a mixing vessel 1 which was shown in drawing 3 .



[0059]

In a planetary mixer, by such planetary motion of impellers 4 and 5, powerful shearing force acts an impeller 4, between five, and between impellers 4 and 5 and mixing vessel 1 inner surface, and advanced churning, kneading, and a distributed operation are acquired.

[0060]

In addition, if it kneads using the kneading machine of the closed system of a planetary mixer etc., after the consumed electric current's increasing gradually with time amount and reaching the maximal value within 30 minutes, it decreases gradually.

That is, if it is mixing warming mixture to predetermined temperature (it is 40-70 degrees C, for example although based on the class of resin etc.), a big load will be applied to a revolution of impellers 4 and 5 by resin's serving as \*\*\*\*\* and mixing it with a copper-phthalocyanine-blue pigment. While the big shearing force into an ingredient is impressed an impeller 4, between five, and between these impellers 4 and 5 and the mixing vessel 1 and pulverizing of a copper-phthalocyanine-blue pigment is efficiently performed at this time, it is fully distributed and mixed in an ingredient and a copper-phthalocyanine-blue pigment is covered with resin. And if the kneading machine of a closed system is used like especially a planetary mixer, since effective kneading is performed, resin, a copper-phthalocyanine-blue pigment, and a water-soluble organic solvent will be mixed nearly thoroughly within 30 minutes, and the load concerning impellers 4 and 5 will become small. Therefore, the consumed electric current decreases gradually.

[0061]

Thus, in this invention, if it mixes using the kneading machine of the closed system of a planetary mixer etc., in the graph of the relation between mixing time and the power consumption of a kneading machine (planetary mixer), the description that the maximal value of one or more power consumption is obtained will be seen.

[0062]

Thus, if it kneads by the closed system, the kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid with which the mass of a kneading object did not change substantially, but was equipped with the same presentation as preparation during kneading can be obtained to the mass of the mixture of preparation, and manufacture stability will improve.

Moreover, in order to knead from the early stages of kneading in the condition that copper-phthalocyanine-blue pigment concentration and solid content concentration are high, a copper-phthalocyanine-blue pigment is cracked by the shearing force applied by kneading, and a non-distributed big and rough particle decreases according to it. Consequently, it is not necessary to remove a big and rough particle at a next process, and yield becomes good.

In addition, when removing a water-soluble organic solvent, after kneading, it heats and dries, and it can remove and things can also be done.



[0063]

(2) The manufacture approach of aquosity copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid

The kneading object for aquosity copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid is usually \*\*\*\*\* of the shape of the shape of a semisolid, and a solid-state. Then, this kneading object for aquosity copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid is distributed, and aquosity copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid are manufactured. In addition, since the copper-phthalocyanine-blue pigment in the kneading object for aquosity copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid is already cracked at the time of manufacture of the kneading object for aquosity copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid, its distributed time amount for obtaining aquosity copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid is short, and its manufacture effectiveness improves.

Moreover, by the interaction of the resin and the basic compound which have an anionic radical, since it is good, promptly, it dissolves and the solubility and dispersibility over water distribute the kneading object for aquosity copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid of this invention. Thus, it is the big description of the kneading object for aquosity copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid of this invention that distribute, dissolve in water promptly and this is held at stability.

[0064]

In this invention, the water-soluble organic solvent easily mixed with water or water shall be included with a water soluble solvent. As a water-soluble organic solvent used here, the propylene oxide addition product of alkyl alcohol, such as an ethylene oxide addition product of alkyl alcohol, such as the lower alcohol; ethylene glycol hexyl ether, such as ethanol and isopropyl alcohol, and diethylene-glycol butyl ether, and the propylene glycol propyl ether, etc. is mentioned, for example.

[0065]

A well-known thing can be used for a disperser, for example, it can mention an ultrasonic homogenizer DOBEINTO shaker, a ball mill, attritor, a basket mill, a sand mill, a Sand grinder, a die no mill, a DISU par mat, SC mill, spy cumyl, an agitator mill, etc. in the thing using media. Moreover, as what does not use media, although an ultrasonic homogenizer, a nano mizer, a desolver, DISUPA, a high-speed impeller disperser, etc. are raised, since the disperser which used media also in these has the high dispersion power force, it is desirable. In addition, concentration adjustment may be performed by the water soluble solvent if needed after distribution.

[0066]

moreover, the need -- responding -- the time of aquosity copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion-liquid adjustment -- further -- various kinds, such as alkali chemicals, -- distributed



stability etc. improves and is desirable, when a well-known additive can be blended and alkali chemicals are added.

In addition, before distributing by the disperser depending on classes, such as a disperser to be used, (this distribution), it is desirable when it adjusts to the viscosity suitable for adding a water soluble solvent in the kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid, mixing and diluting in it if needed, and processing by said disperser (this thing-by which viscosity control was carried out may be hereafter called a viscosity control object).

For example, it is desirable, when using a sand mill, and it distributes by making a sand mill drive after diluting so that it may become 10 - 40 mass % by solid content concentration, and adjusting to the viscosity of 10 - hundreds mPa·s.

[0067]

In this invention, after kneading with the kneading machine equipped with an above-mentioned mixing vessel and an above-mentioned impeller, for example and obtaining a kneading object, viscosity control can be performed by adding a water soluble solvent in the kneading object in this mixing vessel, and mixing in it. Therefore, one equipment can perform continuously from manufacture of a kneading object to viscosity control, and manufacture effectiveness can be raised. In addition, a viscosity control object is picked out from a mixing vessel if needed, performs distribution by the above-mentioned disperser, and makes it aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid.

In addition, after adjusting to viscosity predetermined within a mixing vessel, it takes out from a mixing vessel further, it mixes with a water soluble solvent, viscosity control is performed, and it considers as a viscosity control object, and this can be further distributed in a water soluble solvent, and it can also consider as aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid.

[0068]

(3) The manufacture approach of an ink constituent

An ink constituent can dilute further with a water soluble solvent the aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid obtained as mentioned above, and can manufacture them. The copper-phthalocyanine-blue pigment concentration contained in an ink constituent has desirable 2 - 10 mass % extent.

[0069]

When the water-soluble organic solvent is blended with the water soluble solvent which dilutes aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid, in order to contribute to desiccation prevention, viscosity control, and concentration adjustment, in an ink constituent, it is desirable. What is used as a water-soluble organic solvent in order to distribute the above-mentioned kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid, and the same thing can be illustrated.



[0070]

Moreover, when the water-soluble organic solvent in which the permeability to a record medium is shown is blended, permeability can be given to an ink constituent and it is desirable. In an ink constituent, permeability is a property required in order to adjust the diameter of a dot on the permeability of the ink constituent (copper-phthalocyanine-blue pigment) to a record medium, or a record medium.

[0071]

As a water-soluble organic solvent in which permeability is shown, the propylene oxide addition product of alkyl alcohol, such as the ethylene oxide addition product; propylene glycol propyl ether of alkyl alcohol, such as the lower alcohol; ethylene glycol hexyl ether, such as ethanol and isopropyl alcohol, and diethylene glycol butyl ether, etc. is mentioned, for example.

[0072]

A well-known additive etc. can be blended with an ink constituent besides a water soluble solvent and the kneading object for aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid, for example.

As what can be blended, alkali chemicals, pH regulator, a surfactant, antiseptics, a chelating agent, a plasticizer, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, ultraviolet-rays hardenability resin, etc. can be illustrated, for example.

In this invention, an ink constituent can be manufactured by adding various additives aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid, a water soluble solvent, and if needed, for example, and agitating to homogeneity.

[0073]

This ink constituent can be suitably used as ink for ink jet record. Although especially the method of the ink jet to apply is not limited, well-known things, such as continuation injection molds (an electrification control mold, spray mold, etc.) and molds (a piezo method, a thermal method, electrostatic attraction method, etc.) on demand, can be illustrated.

And when this ink constituent is applied to the ink jet method of these various kinds, the ink regurgitation of it stabilized extremely becomes possible.

[0074]

[Example]

Hereafter, an example is shown and this invention is explained in detail.

In addition, as long as there is especially no notice, the "section" is the "mass section" and "%" is "mass %."

Moreover, the copper-phthalocyanine-blue pigment used for this example and the example of a comparison is a thing as follows.

[0075]

[A table 1]



[0076]

Moreover, the resin S and T similarly used for this example and the example of a comparison is as follows.

Resin S: Resin which is styrene / methacrylic acid / acrylic acid = 77/13/10 (mass ratio), and is the mass-average-molecular-weight-12000, acid-number-151 mgKOH/g, and 107-degrees C of glass transition points in a monomer presentation ratio.

Resin T: Resin which is styrene / methacrylic acid / acrylic acid = 77/13/10 (mass ratio), and is the mass average molecular weight 7500, acid-number 150 mgKOH/g, and 107 degrees C of glass transition points in a monomer presentation ratio.

[0077]

(Example 1)

After it kneaded at a low speed (the number of rotation revolutions: 21rpm, number of revolution revolutions: 14rpm) and whenever [ content temperature ] amounted to 60 degrees C until it taught the mixture of the following presentation to planetary mixer PLM-V-50V (Made in the Inoue Factory) of capacity 50L, it warmed the jacket and whenever [ content temperature ] became 60 degrees C, a change and kneading were continued at the high speed (the number of rotation revolutions: 35rpm, number of revolution revolutions: 24rpm).

[0078]

The planetary mixer current value at the time of a change at a high speed was 7A. Then, kneading was continued and the maximum current value of a planetary mixer showed 15A. After [ of since a maximum current value is shown ] 15 minutes, the planetary mixer current value continued kneading in this condition of having fallen to 7.5A and having been stabilized for 3 hours, and obtained the kneading object.

Then, 500g of ion exchange water was added to the kneading object in a mixing vessel, kneading was continued, it checked that homogeneity had been mixed and 500 moreg ion exchange water was added, it kneaded until homogeneity was mixed similarly, and viscosity control was performed.

Like the following, it added 500g of ion exchange water at a time, and ion exchange water with a total amount of 4000g was added.

Subsequently, the amount which adds ion exchange water while continuing kneading was carried out [ time ] in 1000g /, and ion exchange water with a total amount of 4000g was added further, checking that homogeneity had been mixed like the above.

After addition of ion exchange water was completed, the viscosity control object was picked out



from the planetary mixer.

Agitating diethylene-glycol 4.00kg and 3.29kg of ion exchange water with a distributed agitator, it added small quantity every and 10.00kg of taken-out viscosity control objects was distributed. Furthermore, the bead mill (nano mill NM-Gby Asada ironworker 2L) distributed on the following conditions, and pigment dispersion liquid A1 were obtained.

[0079]

In addition, distributions are the above-mentioned conditions and were performed by what it lets a disperser pass for 4 times (four pass).

Pigment dispersion liquid A1 were solid content concentration 24 mass % and pigment concentration 15.2 mass %.

[0080]

(Example 1 of a comparison)

In the example 1, the viscosity control object was obtained using the planetary mixer completely like the example 1 except considering as ion exchange water instead of a 34 mass % potassium-hydroxide water solution.

Unlike the example 1, the condition at the time of kneading with this planetary mixer does not have a clear current value change, and changed by 7.8A.

Agitating diethylene-glycol 4kg, 551.5g of 34 mass % potassium-hydroxide water solutions, and 2.93kg of ion exchange water with a distributed agitator in 10kg of obtained viscosity control objects, it added small quantity every and was made to distribute. Furthermore, although the bead mill distributed completely like the example 1, in the distributed one-pass eye, the liquid-sending pressure to a disperser rose, and since the liquid was not able to be sent, to 50 ml/min, the amount of liquid sending was reduced and was performed by 200 ml/min.

From the two pass eye or subsequent ones, it is possible to send the liquid by 200 ml/min, even four pass was carried out, and pigment dispersion liquid B1 were obtained.

The solid content concentration of pigment dispersion liquid B1 was 23.5 mass %, and pigment concentration was 14.9 mass %.

[0081]

(Example 2)

In the example 1, pigment dispersion liquid A2 were obtained like the example 1 instead of the fast gene blue TGR except considering as IRGALITE Blue 8700:(Pigment Blue 15:3) tiba speciality chemicals incorporated company make.

At this time, the current value at the time of planetary mixer kneading was initial 7A, reached to maximum 14A after that, and fell gradually with continuation of kneading.

Moreover, four pass was able to be carried out without the problem like [ distribution with a



bead mill ] the example 1.

The solid content concentration of pigment dispersion liquid A2 was 23.9%, and pigment concentration was 15.1%.

[0082]

(Example 2 of a comparison)

After it kneaded at a low speed (the number of rotation revolutions: 21rpm, number of revolution-revolutions: 14rpm) and whenever [content-temperature]-amounted to 60 degrees C until it taught the mixture of the following presentation to planetary mixer PLM-V-50V (Made in the Inoue Factory) of capacity 50L, it warmed the jacket and whenever [ content temperature ] became 60 degrees C, a change and kneading were continued at the high speed (the number of rotation revolutions: 35rpm, number of revolution revolutions: 24rpm).

[0083]

It was the load current value of a planetary mixer at the start event, and although it was 6A, the greatest 9A was reached after 45 minutes. It decreased gradually after that, and after 135 minute, although gradually decreased with 5.0-5.5A, it was stabilized. The little addition of the 6875kg of the additional parts of a diethylene glycol was carried out even near the kneading termination after after 120 minutes, kneading after 240 minutes was ended, and viscosity control liquid was obtained. The solid content concentration of this viscosity control object was 43 mass %.

It dispersion-liquid-ized using the distributed agitator by combination of 10kg of this viscosity control object, 7583g of water, and 632.4g of 34 mass %KOH water solutions.

These dispersion liquid were distributed like the example 2, and pigment dispersion-liquid B-2 was obtained.

Distribution with the bead mill at this time was good, and having worked as a condition was possible. The solid content concentration of pigment dispersion-liquid B-2 was 24.9 mass %, and pigment concentration was 15.8 mass %.

[0084]

(Example 3)

In the example 2, pigment dispersion-liquid A3 was obtained like the example 2 except considering as IRGALITE Blue GLVO:(Pigment Blue 15:4) tibia speciality chemicals incorporated company make, and using Resin T as Resin S instead of IRGALITE Blue 8700. However, the addition of a 34 mass % potassium hydroxide was set to 1110.3 g.

At this time, the current value at the time of planetary mixer kneading was initial 7A, reached to maximum 14A after that, and fell gradually with continuation of kneading.

Moreover, four pass was able to be carried out without the problem like [ distribution with a



bead mill ] the example 2.

The solid content concentration of pigment dispersion liquid A3 was 23.8 mass %, and pigment concentration was 15.1 mass %.

[0085]

(Example 3 of a comparison)

In the example 2 of a comparison, pigment dispersion liquid B3 were obtained like the example 2 of a comparison except considering as IRGALITE Blue GLVO:(Pigment Blue 15:4) tibatex speciality chemicals incorporated company make, and using Resin T as Resin S instead of IRGALITE Blue 8700. However, the addition of a 34 mass % potassium hydroxide was set to 636.5g.

At this time, the situation at the time of planetary mixer kneading showed the almost same behavior as the example 2 of a comparison.

Moreover, the distributed situation in a bead mill was the same as that of the example 2 of a comparison.

The solid content concentration of pigment dispersion liquid B3 was 23.7 mass %, and pigment concentration was 15.7 mass %.

[0086]

[A table 2]

[0087]

(Assessment of watercolor pigment dispersion liquid)

About the pigment dispersion liquid of an example and the example of a comparison obtained as mentioned above, ion exchange water was added and concentration adjustment was performed so that pigment concentration might become 14.5 mass %, respectively.

About the pigment dispersion liquid which adjusted pigment concentration, particle-size measurement was carried out with the micro truck UPA grading-analysis plan (product made from Leeds & Northrup). that time -- a particle-size measurement sample -- particle size -- it diluted with ion exchange water suitably so that it might become measurable concentration.

Moreover, pole little extraction of the adjusted pigment dispersion liquid was carried out on the slide glass, the cover glass was put so that air might not be involved in the dispersion-liquid drop on a slide glass, where dispersion-liquid thickness is fixed, microscope observation by the transmitted light was performed by one 200 times the scale factor of this, and the big and rough particle was observed.

The result was shown in a table 3.

[0088]

[A table 3]



[0089]

In the example which starts this invention from the particle size of dispersion liquid, and a microscope observation result. By adding and kneading a basic compound as compared with the approach of the example of a comparison which distributes them with a bead mill after kneading the pigment and resin which are the conventional approach without adding a basic compound. It turned out notably that particle size can also be made fine and the ullage can be lessened by leaps and bounds about a big and rough particle.

[0090]

(Assessment of distributed stability (preservation stability))

About the pigment dispersion liquid of an example and the example of a comparison, like assessment of dispersion liquid, it adjusted by adding ion exchange water so that pigment concentration might become 14.5%, respectively.

Distributed stability was evaluated by sealing to glassware, such as screw tubing, and 60-degree C humidistat's performing the heat test for four weeks, and observing dispersion liquid conditions, such as particle size change before and behind a heat test, and existence of sediment, visually about the dispersion liquid which adjusted pigment concentration.

The result was shown in a table 4.

[0091]

[A table 4]

[0092]

In the example which starts this invention from the result of having saved dispersion liquid with constant temperature and having observed the existence of mean particle diameter change and sediment. It compares with the approach of the example of a comparison which distributes them with a bead mill after kneading the pigment and resin which are the conventional approach without adding a basic compound. Although there were few differences in short preservation, since it was clear that there were few increments in mean particle diameter and there was little generating of sediment, by prolonged preservation, it turned out that distributed stability is more good in the example which this invention requires.

[0093]

(Adjustment of an ink constituent)

The obtained dispersion liquid A1 and A2, A3, B1, B-2, and B3 were adjusted by the following



combination (table 5), and the ink constituents A.I. Artificial Intelligence1, A.I. Artificial Intelligence2, A.I. Artificial Intelligence3, BI1, BI2, and BI3 of pigment concentration 3.0 mass % were obtained.

[0094]

[A table 5]

\* : -- Mitsuhiro -- formation -- make (unit: section)

[0095]

(Printing trial)

The obtained ink constituent was carried in NOVAJET PRO made from ENCAD, and the printing trial was carried out.

Specifically, it is the print form (paper only for YUPOINKU jet) of A4. Solid printing and thin line printing were performed to ten sheets, and the discharge condition of ink was checked.

The result was shown in a table 6.

[0096]

[A table 6]

[0097]

consequently, it turns out that there is regurgitation stability which the big difference had occurred in the regurgitation situation of ink, and this invention example boiled the example of this invention markedly compared with the example of a comparison, and was excellent.

[0098]

[Effect of the Invention]

The copper-phthalocyanine-blue pigment was able to distribute to stability (distributed stability being good), and the outstanding aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid and the outstanding ink constituent with which it is maintained also in a mothball (mothball stability being good) were able to be obtained.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The perspective view having shown an example of the configuration of a planetary mixer.

[Drawing 2] A planetary mixer is an enlarged drawing a part.

[Drawing 3] The explanatory view having shown the locus of the impeller in a planetary mixer.

[Description of Notations]

1 ..... Mixing vessel



2 ..... The upper part of a mixing vessel

3 ..... The lower part of a mixing vessel

4 and 5 .. Impeller

6 ..... Rotor

---



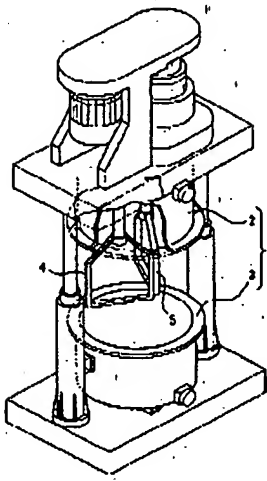
**[Effect of the Invention]**

The copper-phthalocyanine-blue pigment was able to distribute to stability (distributed stability being good), and the outstanding aqueous copper-phthalocyanine-blue pigment dispersion liquid and the outstanding ink constituent with which it is maintained also in a mothball (mothball stability being good) were able to be obtained.

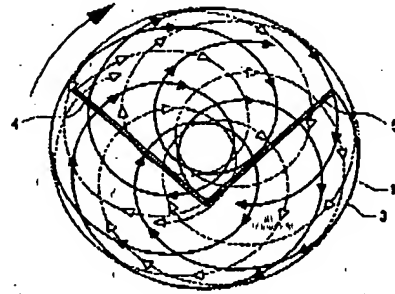
---



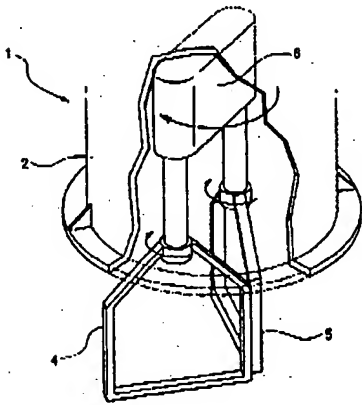
[Drawing 1]



[Drawing 3]



[Drawing 2]





(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-51777

(P2004-51777A)

(43) 公開日 平成16年2月19日 (2004.2.19)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F 1	テーマコード (参考)
C09D 17/00	C09D 17/00	2C056
B41J 2/01	B41M 5/00	2H086
B41M 5/00	C08K 5/3467	4J002
C08K 5/3467	C08L 101/02	4J037
C08L 101/02	C09B 67/46	4J039
	審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 22 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2002-210941 (P2002-210941)  
 (22) 出願日 平成14年7月19日 (2002.7.19)

(71) 出願人 000002886  
 大日本インキ化学工業株式会社  
 東京都板橋区坂下3丁目35番58号  
 (74) 代理人 100088764  
 弁理士 高橋 勝利  
 (72) 発明者 鍛冶 英明  
 埼玉県上尾市原市1136 アベニュー原  
 市205  
 (72) 発明者 金子 和広  
 埼玉県蓮田市西城3-10-1 エルディ  
 ム城102  
 (72) 発明者 荒川 博道  
 東京都中野区中野3-27-3-305

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物およびこれを用いた水性フタロシアニンブルー顔料分散液とインク組成物の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 フタロシアニンブルー顔料が安定に分散し（分散安定性が良好で）、それが長期保存においても維持される（長期保存安定性が良好で）、優れた水性フタロシアニンブルー顔料分散液とインク組成物を得ることができる技術を提供する。

【解決手段】 アニオン性基を有する樹脂、フタロシアニンブルー顔料、及び塩基性化合物を含む混合物を混練し、固体もしくは半固体状の水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物を製造し、これを水溶性溶剤中に分散してインク組成物を製造する。

【選択図】 なし



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

アニオン性基を有する樹脂、フタロシアニンブルー顔料、及び塩基性化合物を含む混合物を混練し、固体もしくは半固体状の水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物を製造することを特徴とする水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物の製造方法。

## 【請求項 2】

前記水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物中の固形分含有比率が 50～80 質量 % である請求項 1 記載の水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物の製造方法。

## 【請求項 3】

前記アニオン性基を有する樹脂の酸価が 60～300 mg KOH/g である請求項 1 又は 2 に記載の水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物の製造方法。 10

## 【請求項 4】

前記アニオン性基を有する樹脂の中和率が 20% 以上となる量の前記塩基性化合物を用いる請求項 1～3 のいずれか一項に記載の水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物の製造方法。

## 【請求項 5】

前記水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物中の樹脂/フタロシアニンブルー顔料の質量比率が 1/10～2/1 である請求項 1～4 のいずれか一項に記載の水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物の製造方法。

## 【請求項 6】

前記樹脂の重量平均分子量が 3000～50000 である請求項 1～5 のいずれか一項に記載の水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物の製造方法。 20

## 【請求項 7】

前記樹脂のガラス転移点が 90℃ 以上である請求項 1～6 のいずれか一項に記載の水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物の製造方法。

## 【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれか一項に記載の水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物の製造方法において、混練中に前記混合物の質量が実質的に変化しないように混練を行う、水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物の製造方法。

## 【請求項 9】

請求項 1～8 のいずれか一項に記載の水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物の製造方法において、攪拌槽と攪拌羽根を有する混練機を用いて混練する、水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物の製造方法。 30

## 【請求項 10】

前記混練機がプラネタリーミキサーである請求項 9 記載の水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物の製造方法。

## 【請求項 11】

請求項 1～10 のいずれか一項に記載の水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物の製造方法によって水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物を得る工程と、当該水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物を水溶性溶剤中に分散させて、水性フタロシアニンブルー顔料分散液を得る工程とを有する水性フタロシアニンブルー顔料分散液の製造方法。 40

## 【請求項 12】

請求項 11 に記載の水性フタロシアニンブルー顔料分散液の製造方法において、請求項 9 又は 10 に記載の水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物の製造方法によって、攪拌槽内で水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物を製造する工程と、該攪拌槽内の前記水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物に水溶性溶剤を加えて、該攪拌槽内で前記水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物の粘度を調整する工程とを有する水性フタロシアニンブルー顔料分散液の製造方法。

## 【請求項 13】



請求項 11 又は 12 に記載の水性フタロシアニンブルー顔料分散液の製造方法において、前記水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物を、水溶性溶剤中に、メディアを用いた分散機を用いて分散させることを特徴とする水性フタロシアニンブルー顔料分散液の製造方法。

【請求項 14】

請求項 11 ～ 13 のいずれか一項に記載の水性フタロシアニンブルー顔料分散液の製造方法によって得られた水性フタロシアニンブルー顔料分散液を水溶性溶剤で希釈してインク組成物を製造するインク組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【発明の属する技術分野】

本発明は、水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物およびこれを用いた水性フタロシアニンブルー顔料分散液とインク組成物の製造方法に関し、特にインクジェット記録用に適したものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、水を主成分とする液媒体中に顔料を分散した水性顔料分散液が提案され、これを希釈してインク組成物が製造されている。

水性顔料分散液を製造するにあたっては、顔料、水、有機溶剤、樹脂、アルカリ剤を混合し、分散機を用いて顔料の分散処理を行うのが一般的である。その結果、粒子状の顔料が樹脂にて被覆された複数の樹脂被覆粒子が水溶性溶剤中に分散した水性顔料分散液が得られる。

20

【0003】

一方、水性顔料分散液を使用してインクジェット記録用のインク組成物を製造すると、従来の染料を用いたものと比べて耐光性、耐水性などが格段にすぐれたものが得られる。

なお、インクジェット記録用のインク組成物においては、インクジェットから吐出されるとき安定性（吐出安定性）、長期保存安定性などが、他の用途に比較して厳しく要求されている。すなわち、できるだけ粒子径の揃った微細な顔料粒子が、樹脂に被覆された状態で、液媒体中に長期にわたって安定に分散している必要がある。そして、これらの要求を満足するためには、水性顔料分散液の段階で、良好な分散安定性と、長期保存可能な分散安定性を有することが必要とされる。

30

【0004】

そこで、最近では、水性顔料分散液について、インクジェット記録用に適した組成や顔料の分散方法などについて種々検討が行われはじめている。

例えば、水溶性樹脂とアルカリ成分を水に溶解した水溶液を作成し、これに顔料を加えて充分攪拌した後、さらに分散効率の高い高速のサンドミルなどを用いて分散させて水性顔料分散液を得る方法が提案されている。

特開平 6-157954 号公報には、顔料とポリマー分散剤を 2-ロールミリング装置によって分散体を得た後に水性キャリア媒体中に分散し顔料分散液を得る調整方法が開示されている。実施例によると顔料とポリマー分散剤の分散体と中和剤である水酸化カリウムと水とを混合し顔料分散液を得る製造方法である。

40

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記製造方法では 2-ロールミリング装置であらかじめ混練することで未混練のものよりは顔料の微細化が進み水性キャリア媒体中への分散性の向上が図れるが、顔料とポリマー分散剤の分散体を水性キャリア媒体中へ分散させる際に生じる顔料凝集体を完全に防止できない問題があった。

また、この方法においては、分散時間が長時間にわたり、製造効率が低いという問題があった。また、この様にして得られた水性顔料分散液においても、分散安定性は未だ不十分であった。

50



## 【0006】

なお、サンドミルを用いて水性顔料分散液を製造する工程は、通常顔料等の固形分比率の小さい低粘度の被分散液を用いて行われる。そのため、顔料に強力なシェアがかかりにくく、顔料の粗大粒子を粉砕するのに多くの時間がかかる。

また、この様にして得られた水性顔料分散液には、分散後にも相当量の粒径 $1\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子が含まれている。そして、このままではインクジェットの吐出安定性が確保できないので、さらに遠心分離、濾過などによってこの粗大粒子を除去する工程が必要であり、さらなる製造効率の低下と収率の低下という問題があった。

## 【0007】

本発明は前記事情に鑑てなされたもので、青色の顔料であるフタロシアニンブルーが安定に分散し（分散安定性が良好で）、それが長期保存においても維持される、長期保存安定性が良好な水性フタロシアニンブルー顔料分散液とインク組成物を得ることができる技術を提供することを課題とする。

10

また、分散時間などの製造に要する時間が短く、製造効率が高い水性フタロシアニンブルー顔料分散液とインク組成物の製造方法を提供することを課題とする。

また、収率の高い水性フタロシアニンブルー顔料分散液とインク組成物の製造方法を提供することを課題とする。

特に吐出特性に優れたインクジェット記録用のインク組成物を得ることができる技術を提供することを課題とする。

## 【0008】

20

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決し、分散安定性の良好な水性フタロシアニンブルー顔料分散液を作製するためには、樹脂、フタロシアニンブルー顔料を含む混合物にさらに塩基性化合物を配合し、高粘度で混練して混練物を作製してから、これを用いて水性フタロシアニンブルー顔料分散液もしくはこれを用いたインク組成物を製造する方法が好適であることを見いだした。

すなわち本発明者らは前記課題を解決するために、アニオン性基を有する樹脂、フタロシアニンブルー顔料、及び塩基性化合物を含む混合物を混練し、固体もしくは半固体状の水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物を製造することを特徴とする水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物の製造方法を提供する。

30

## 【0009】

また、本発明者らは上記の水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物の製造方法によって、該水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物を製造する工程と、該混練物を水を主成分とする溶液に分散させて水性フタロシアニンブルー顔料分散液を製造する工程とを有する水性フタロシアニンブルー顔料分散液の製造方法を提供する。

なお、本明細書においては、水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物の製造工程において、混練前のものを混合物、混練中あるいは混練後のものを混練物とする。

またさらに本発明者らは、前記水性フタロシアニンブルー顔料分散液を製造する工程と、該水性フタロシアニンブルー顔料分散液を水溶性溶剤で希釈してインク組成物を得る工程を有するインク組成物の製造方法を提供する。

40

## 【0010】

## 【発明の実施の形態】

アニオン性基を有する樹脂、フタロシアニンブルー顔料を塩基性化合物存在下で混練することにより、樹脂のアニオン性基が中和される。そのため、塩基性化合物が存在しない場合と比較すると、該樹脂の分散性、溶解性が向上し、また、樹脂は部分溶解もしくは膨潤状態となってフタロシアニンブルー顔料と混練され、このときフタロシアニンブルー顔料表面への樹脂吸着が進行し、該塩基性化合物の存在によって混練物は高粘度の粘土状混練物となる。

## 【0011】

さらにまた本発明者らは、前記水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物の製造方法

50



において、混練中に前記混合物の質量が実質的に変化しない様に混練を行うことが混練時におけるフタロシアニンブルー顔料の分散性を高める上で好ましいことを見いだした。

【0012】

なお、混練工程を、例えば二本ロールや三本ロールのような開放系の混練機を用いて行うと、混練時の温度上昇で混練物中の水、もしくは水溶性有機溶剤が蒸発するため、混練物の固形分比率の上昇が著しい。このため混練初期に塩基性化合物を添加して、樹脂のアニオン性基を中和しその分散性もしくは溶解性を向上させた効果が減殺される。

【0013】

さらにこのようなロール練肉機の様な開放系による混練を行ったときは、確かにフタロシアニンブルー顔料はロール間でシェアを受けて細かく粉碎されるものの、上述の様に混練終了時に固形分比率が著しく上昇するため混練物表面が乾いた状態となる。このためこれに続く分散工程で、水性フタロシアニンブルー顔料分散液を作製するとき、さらに該混練物に水、もしくは水溶性有機溶媒を添加して、固形チップの粉碎、溶解とフタロシアニンブルー顔料の分散を行わなければならない。従ってロール練肉に続く分散工程に負担がかかり、分散時間が長時間化したり、又たとえ長時間の分散を行ったとしても粗大粒子が残存する可能性がある。

【0014】

これに対して、混合物の質量が実質的に変化しない様に混練を行うと、混練物の粘度の上昇や固形分比率の増加等の問題を生じずに、水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物を得ることができる。

【0015】

さらに前記水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物の製造方法においては、攪拌槽と攪拌羽根を有する混練機を用いて混練することが好ましい。このような混練機においては上述の様なロール練肉機と異なり、攪拌槽を密閉することが可能であって、混練中の水もしくは水溶性有機溶剤の蒸発を防ぎ、混練中に混合物の質量が実質的に変化しないようにすることができる。

このため該混練物の固形分比率が上昇しすぎることがなく、分散工程に移るために添加した希釈用の水溶性溶剤中に容易に混合分散し、効率的に分散液を作製することができる。

【0016】

さらに前記混練機がプラネタリーミキサーであることが好ましい。プラネタリーミキサーは、互いに自転と公転を行う2軸の攪拌羽根を使用して、攪拌槽中の混練物を攪拌、混練する構造を有しており、攪拌槽中に攪拌羽根の到達しないデッドスペースが少ない。また羽根の形状が肉厚で高負荷をかけることができるが、一方では攪拌羽根を攪拌槽中で回す通常の攪拌機の様に使用することもできる。このため高負荷領域から低負荷領域まで、処理対象にできる被混練物の幅が広く、混練終了後の混練物に、そのまま水、もしくは水溶性有機溶剤の一方あるいは両方を添加し、希釈、攪拌、分散する操作の全てを、プラネタリーミキサーから混練物を取り出さずに、該同じミキサーの中で行うことができる。

【0017】

なお、前記水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物を用いて、これに水溶性溶剤に分散させて水性フタロシアニンブルー顔料分散液を作製するときは、メディアを用いた分散機で分散させることが好ましい。このような分散機を用いることにより、フタロシアニンブルー顔料の粉碎による小粒径化と該フタロシアニンブルー顔料表面への樹脂吸着とを同時に進行させることができる。

【0018】

水性フタロシアニンブルー顔料分散液において、フタロシアニンブルー顔料の分散状態は、フタロシアニンブルー顔料の粒径、フタロシアニンブルー顔料が樹脂に被覆された樹脂被覆粒子の粒径、フタロシアニンブルー顔料と樹脂との比率や、樹脂や水溶性溶剤の組成などに影響される。そして、微細なフタロシアニンブルー顔料の粒子の表面が樹脂によって薄く均一に被覆された微細な樹脂被覆粒子が、水溶性溶剤中に安定に分散し、かつその分散状態が長期保存後も維持されていることが、インクジェット記録用のインク組成物に



において、吐出安定性などの効果を得るために、好ましい。

【0019】

なお本発明において水溶性溶剤もしくは水性媒体とは、水、もしくは水中に水と容易に混ざり合う水溶性有機溶剤を含んだ溶剤を示すものとする。

【0020】

以下、本発明について、水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物の製造方法、水性フタロシアニンブルー顔料分散液の製造方法、インク組成物の製造方法について、順に例を挙げて詳細に説明する

【0021】

(1) 水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物の製造方法

水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物の製造においては、少なくとも▲1▼アニオン性基を有する樹脂、

▲2▼フタロシアニンブルー顔料、

▲3▼塩基性化合物、

を含む仕込みの混合物を混練し、固体もしくは半固体状の水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物を製造することを特徴とする。

【0022】

なお、▲1▼樹脂と▲2▼フタロシアニンブルー顔料とを合わせた固形分比率は、得られる水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物中、60～80質量%が好ましい。固形分比率が50質量%未満では混合物の粘度が低下するため、混練が十分に行われず、フタロシアニンブルー顔料の解砕させるためのシェアが十分発生せず不十分となるため好ましくない。そして、固形分比率をこのように高めることによって混練中の混練物の粘度を適度に高く保ち、混練中の混練機から混練物にかかるシェアを大きくして、混練物中のフタロシアニンブルー顔料の粉碎とフタロシアニンブルー顔料の樹脂による被覆を同時に進行させることができる。固形分比率が80質量%を超えると、例えば加温して樹脂を十分に軟化させたとしても混練が困難になる。また、水性フタロシアニンブルー顔料分散液製造時に水溶性溶剤に溶解、分散させることが困難となったり、水溶性溶剤による低粘度化が困難となるおそれがある。

【0023】

以下、それぞれの構成について詳細に説明する。

▲1▼アニオン性基を有する樹脂

アニオン性基を有する樹脂は、少なくとも1種以上のアニオン性基を有するモノマー成分を含むモノマーを重合させたものであり、該アニオン性基を含むモノマーは親水性基として機能する。なお重合に用いられる他のモノマー中には、疎水性基を有する疎水性モノマーが含有されていることが好ましい。アニオン性基を有する樹脂としては、アニオン性基からなる親水性基を有するモノマー成分と、疎水性基を有するモノマー成分が共存している樹脂を用いることが好ましい。

【0024】

このような樹脂としては、スチレン系樹脂、アクリル酸系樹脂、マレイン酸系樹脂、ポリビニール酢酸系樹脂、ポリビニールスルホン酸系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリビニールアルコール系樹脂、ポリピロリドン樹脂、セルロース系樹脂などを例示することができる。

【0025】

前記樹脂に用いる疎水基を有する疎水性モノマーとしては、

メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル；

フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニルエチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸アリルエステル；

スルホエチル(メタ)アクリレート、スルホプロピル(メタ)アクリレートなどのスルホン酸基含有(メタ)アクリル酸エステル；



ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートなどの水酸基含有の（メタ）アクリル酸エステル；

スチレン、 $\alpha$ メチルスチレン、ビニルトルエンなどのスチレン系モノマー；

アクリロニトリル；アクリルアミド；酢酸ビニル；塩化ビニル；ビニルピロリドン；ビニルアルコール；エチレン；などを例示することができる。

中でもスチレン系モノマー、さらにはスチレンモノマーが好ましい。

これらは1種又は2種以上併用して用いることができる。

#### 【0026】

なお、（メタ）アクリレートとは、アクリレート及び／又はメタアクリレートを示し、（メタ）アクリル酸とはアクリル酸及び／又はメタアクリル酸を示す。

アニオン性基を有するモノマーとしては、カルボン酸、スルホン酸、リン酸などを例示することができる。特に分散安定性、長期保存安定性の点から、カルボキシル基を含むモノマーが好ましく、例えば（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸などが挙げられる。

本発明においては、分散安定性、長期保存安定性の点から、特に（メタ）アクリル酸に由来する構造を有している（メタ）アクリル酸系モノマーを用いると好ましい。

#### 【0027】

さらに、分散安定性、長期保存安定性の点から、アニオン性基を有する樹脂は疎水性モノマー成分であるスチレンモノマー成分とアニオン性基を有するモノマー成分とからなる共重合体樹脂などが好ましい。

なおこのとき、アニオン性基を有するモノマーは親水性モノマーであると好ましい。

#### 【0028】

スチレンモノマー成分とアニオン性基を有するモノマー成分からなる共重合体樹脂においては、分散安定性、長期保存安定性の点から、スチレンモノマー成分が50質量%以上、好ましくは70質量%以上、好ましくは95質量%以下含まれていると好ましい。

#### 【0029】

共重合体樹脂中のスチレンモノマー成分の含量を50質量%以上とすることにより、共重合樹脂の疎水性が増加し、水系においてはより強固にフタロシアニンブルー顔料への樹脂被覆が行われる。その結果、水性フタロシアニンブルー顔料分散液を経て作製されたインク組成物をインクジェットに用いたときに、樹脂被覆粒子が加熱されても、その粒径が安定であり、粒径安定性が向上する。そして、吐出安定性が向上し、かつ高い印字濃度が得られる。さらに被記録媒体上の塗膜の耐久性向上にも効果的である。なお、95質量%を超えると分散に寄与するアニオン性基を有するモノマー成分の含有量が低下し、水系での分散安定性、長期保存安定性が低下するおそれがある。

なお本発明において、単にモノマーという場合には、重合前のモノマーを指し、モノマー成分という場合には、樹脂中に含まれるモノマー由来の構造を示すものとする。

#### 【0030】

また、長期的な保存安定性の点から、樹脂の酸価は60～300mg KOH/g、好ましくは100～180mg KOH/g、さらに好ましくは120～170mg KOH/gの範囲とされる。なお酸価とは、樹脂1gを中和に必要な水酸化カリウム（KOH）のミリグラム（mg）数であり、mg KOH/gにて示す量である。

酸価が60より小さいと、親水性が小さくなり、フタロシアニンブルー顔料の分散安定性が低下するおそれがある。一方、酸価が300より大きいと、フタロシアニンブルー顔料の凝集が発生し易くなり、またインク組成物を用いた印字品の耐水性が低下するおそれがある。

#### 【0031】

なお、アニオン性基を有する樹脂の質量平均分子量は3000～50000、さらに好ましくは4000～40000、さらに好ましくは5000～30000とされる。3000以上とされる理由は、低分子量である程初期的な分散性が優れているが、長期的な保存安定性が低下する傾向があるためである。なお、50000を超えると水性フタロシアニンブルー顔料分散液の粘度が高くなるだけでなく、樹脂の分散性、溶解性などが低下する

10

20

30

40

50



傾向にある。

上記の好ましい範囲の重量平均分子量を有する樹脂を用いることにより、水溶性溶剤中のフタロシアニンブルー顔料の安定性と被記録媒体上に形成された塗膜の耐久性を両立させることができる。

#### 【0032】

また、樹脂のガラス転移点は90℃以上、好ましくは100℃以上、実質的には150℃以下とされる。

ガラス転移点が90℃以上であると、インク組成物によって形成された画像の耐久性が向上し、また、インク組成物の熱安定性が向上する。このため該水性顔料分散液から作製されたインクジェット記録用水性インク組成物をサーマルジェットタイプのインクジェット記録用に用いても、加熱によって吐出不良を起こすような特性変化を生じず、好ましい。なお、樹脂のガラス転移点は分子量などの変更によって調整することができる。

#### 【0033】

##### ▲2▼フタロシアニンブルー顔料

前記フタロシアニンブルー顔料としては、公知のものを特に制限なく使用することができる。例えば、Pigment Blue 15:1 (P. B. 15:1)、Pigment Blue 15:2 (P. B. 15:2)、Pigment Blue 15:3 (P. B. 15:3)、Pigment Blue 15:4 (P. B. 15:4)、Pigment Blue 15:6 (P. B. 15:6)を用いることができる。特に、Pigment Blue 15:3 (P. B. 15:3)及びPigment Blue 15:4 (P. B. 15:4)が好適である。

#### 【0034】

前記フタロシアニンブルー顔料は、混合物中に16～73質量%配合されることが好ましい。一般に水性フタロシアニンブルー顔料分散液を希釈して、一定の顔料濃度のインク組成物を得るため、水性フタロシアニンブルー顔料分散液中の濃度を極力上げて生産することは、より多くのインク組成物を製造できることから生産効率上有利となる。しかし、フタロシアニンブルー顔料濃度を上げることは、水性フタロシアニンブルー顔料分散液の保存安定性が悪化するため、実質的にはフタロシアニンブルー顔料の分散安定性、水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物等の安定性確保の点から、73質量%以下、好ましくは40～60質量%とされる。

#### 【0035】

また、顔料分散において通常使用されるように、フタロシアニンブルー顔料の分散を安定化させるために、フタロシアニン誘導体を併用することができる。これらの誘導体として、フタロシアニンにスルホン基、カルボキシ基、燐酸基、クロロスルフォニル基、フタリイミドメチル基、クロロメチル基、アミノ基及びアミド基を置換した化合物を挙げることができる。

#### 【0036】

さらにフタロシアニンブルー顔料と樹脂(Resin)の質量比率に関しては、樹脂はフタロシアニンブルー顔料表面を安定に被覆するのに必要な量、存在していれば十分であり、それをこえる樹脂の含有はむしろ好ましくない。樹脂が過剰量存在すると、水性フタロシアニンブルー顔料分散液やインク組成物を作製したときに、フタロシアニンブルー顔料に吸着しない遊離の樹脂が増加するため、特にインクジェット記録用インク組成物として使用したときに、該樹脂がインクノズルに固着してインク吐出不良の原因となりやすく、特にサーマルジェットプリンターにおいてはこの吐出不良の問題が発生する危険性が高い。

そのため、本発明の水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物の製造において、前記水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物中の樹脂/フタロシアニンブルー顔料の質量比率は1/10～2/1であることが好ましく、3/10～7/10であることがさらに好ましい。

#### 【0037】



水性フタロシアニンプール顔料分散液用混練物においては、フタロシアニンプール顔料の表面を一様に被覆できる量の樹脂が含有されていることが必要とされる。このため、フタロシアニンプール顔料の配合比率が多すぎるとフタロシアニンプール顔料が樹脂によって十分に被覆されず、分散安定性、長期保存安定性が低下するおそれがある。しかしながら、この必要量を超える過剰の樹脂が多量に含有されていると、フタロシアニンプール顔料の表面に付着せずに、水もしくは水溶性有機溶剤中へ粒子状態や溶解状態で存在する樹脂が増加することにより、粘度上昇の原因となり好ましくない。

#### 【0038】

##### ▲3▼塩基性化合物

アニオン性基を有する樹脂と塩基性化合物とを混合することにより、前記アニオン性基が中和された水性フタロシアニンプール顔料分散液用混練物が得られる。その結果、水性フタロシアニンプール顔料分散液用混練物と水との親和性が向上し、水性フタロシアニンプール顔料分散液の製造時に、水性フタロシアニンプール顔料分散液用混練物が水中に速やかに分散し、製造効率が向上する。また、水性フタロシアニンプール顔料分散液中の樹脂被覆フタロシアニンプール顔料の分散状態がより安定となり、分散安定性、長期保存安定性も向上する。

#### 【0039】

また、塩基性化合物を配合すると、塩基性化合物とアニオン性基を有する樹脂との相互作用によって、フタロシアニンプール顔料が樹脂に十分に被覆されやすい状態で混練することができる。そのため、混練中にフタロシアニンプール顔料が微粉碎され、粗大粒子が減少しやすくなり、後の工程で粗大粒子を除去する工程を省略でき、収率が向上するという効果も得られる。

#### 【0040】

塩基性化合物としては、無機系塩基性化合物、有機系塩基性化合物のいずれも用いることができる。アルカリ強度を調整し易い点において、無機系塩基性化合物がより好ましい。

#### 【0041】

有機系塩基性化合物としてはアミンなどが挙げられる。例えばメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンなどの一般的なアミンを例示することができる。アミンの場合は一般に液体状であるので、そのままの形態で用いることができる。

無機系塩基性化合物としては、カリウム、ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、水酸化アンモニウム；カリウム、ナトリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩、カルシウム、バリウムなどのアルカリ土類金属の炭酸塩；などを例示することができる。

#### 【0042】

中でも、アニオン性基を含む樹脂の中和によって該樹脂の分散性を高めるに効果的であるため、強アルカリのものが好ましく、具体的には、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物が好ましい。

塩基性化合物は、上記の効果を効率的に得るためには、水溶液として加えることが適している。このため、水溶性の塩基性化合物が好適に用いられる。

なお、無機系塩基性化合物は混合性向上の点などから、通常、20～50質量％濃度程度の水溶液の形態で用いられる。

#### 【0043】

塩基性化合物の配合量は、前記アニオン性基を有する樹脂の中和率が20％以上となる量の塩基性化合物を用いることが好ましく、実質的には、長期保存時に分散安定性があり、ゲル化しないためにも、200％以下が好ましく、80％～120％が特に好ましい。好ましい範囲に設定することにより、水溶性溶剤中の分散速度の向上、分散安定性、長期保存安定性がより改善される。

#### 【0044】

さらに塩基性化合物は、混練する前に、混合物に配合する他の配合成分とともに一括混合して混合物としておくことが好ましい。

10

20

30

40

50



例えば混合物は、予めアニオン性基を含む樹脂と水と塩基性化合物を混合して樹脂水溶液を作製しておき、これをフタロシアニンブルー顔料等の他の配合成分に添加するなどして、複数段階に分けて混合し製造することもできるが、塩基性化合物と他の配合成分を一括配合して混練用の混合物を作製するほうが、該樹脂のフタロシアニンブルー顔料の表面への吸着が効率的に進行する点で好ましい。

なお、ここで中和率とは、下記の式によって計算される値である。

$$\text{中和率 (\%)} = \left( \left( \text{塩基性化合物の質量 (g)} \times 56 \times 1000 \right) / \left( \text{樹脂酸価} \times \text{塩基性化合物の当量} \times \text{樹脂量 (g)} \right) \right) \times 100$$

中和率 (%) が 100 % 以上とは、樹脂が有する酸価を中和するのに理論上必要な塩基以上の過剰な塩基が使用されることを意味する。

10

【0045】

#### ▲4▼水溶性有機溶剤

水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物を製造するにあたっては、ある程度の溶剤存在下で混練することが好ましい。溶剤が存在しないと十分に混練することができなかつたり、フタロシアニンブルー顔料の表面が濡れないため、樹脂による被覆が不十分となるおそれがある。

【0046】

そこで、水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物に水溶性有機溶剤を配合すると、この水溶性有機溶剤にて前記樹脂を溶解、一部溶解若しくは膨潤させることにより、フタロシアニンブルー顔料の粒子の表面に樹脂の均一な被膜を形成することができる。その結果、水性フタロシアニンブルー顔料分散液とインク組成物において分散安定性をさらに向上させることができる。

20

なお、塩基性化合物の水溶液を用いたり、塩基性化合物がアミンの様に液体状の場合には、これらが上記の溶剤の役割を果たすため、水溶性有機溶剤を敢えて添加する必要がない場合もある。

【0047】

水溶性有機溶剤としては、公知のものを特に制限なく使用することができる。

例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールテトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのグリコール類；

30

ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、およびこれらと同族のジオールなどのジオール類；

ラウリン酸プロピレングリコールなどのグリコールエステル；

エチレングリコールモノブチルエーテル、カルピトールなどのジエチレングリコールエーテル類；

ジエチレングリコールモノエチル、ジエチレングリコールモノブチル、ジエチレングリコールモノヘキシル、プロピレングリコールエーテル、ジプロピレングリコールエーテル、及びトリエチレングリコールエーテルを含むセロソルブなどのモノグリコールエーテル類；

メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、ブチルアルコール、ペンチルアルコール、及びこれらと同族のアルコールなどのアルコール類；

40

あるいは、スルホラン、エステル、ケトン、γ-ブチロラクトンなどのラクトン類、N-(2-ヒドロキシエチル)ピロリドンなどのラクタム類、グリセリン及びその誘導体など、水溶性有機溶剤として知られる他の各種の溶剤などを挙げることができる。

これらの水溶性有機溶剤は1種又は2種以上混合して用いることができる。

水溶性有機溶剤の選択は、使用する樹脂によって決まるが、ある程度の溶解性を持つものが好ましく、樹脂の溶解性によりその添加量が調整される。

【0048】

水溶性有機溶剤は、水性フタロシアニンブルー顔料分散液やインク組成物において、乾燥

50



防止剤としての役割も果たすため、高沸点、低揮発性で、高表面張力の多価アルコール類が好ましく、特にジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール類が好ましい。グリコール類は一般的にインク組成物に含まれている場合が多く、最終製品中に残留しても問題がない。

#### 【0049】

なお、水溶性有機溶剤は、使用する樹脂によっても異なるが、通常は仕込みの混合物中に10～50質量%、好ましくは20～40質量%配合される。その添加量は、樹脂量の1/2～5倍程度であり、好ましくは樹脂量の1～4倍程度である。水溶性有機溶剤の量が樹脂量の1/2未満では樹脂を溶解、部分溶解、または膨潤させることができず、フタロシアニンブルー顔料の分散安定性が低下するおそれがある。また、5倍を超えると混練用混合物粘度が低下し、十分な混練が行えないため、フタロシアニンブルー顔料の分散性が低下し、インク組成物において、吐出不良等の画質低下を生じさせるおそれがある。なお、上述の様に、塩基性化合物などに由来して溶剤の役割を果たすものが他に配合されている場合には、これを考慮して水溶性有機溶剤の配合量を決定すると好ましい。

10

#### 【0050】

また、水溶性有機溶剤はフタロシアニンブルー顔料に対して、質量比で1/5倍以上、好ましくは1/3～1倍配合すると好ましい。これにより、樹脂が常に半溶解もしくは膨潤状態となりつつ混練工程が進行し、フタロシアニンブルー顔料表面への樹脂被覆が良好に行われる。1/5倍未満では、混練初期にフタロシアニンブルー顔料の表面を十分に濡らすことができなかつたり、樹脂を溶解、部分溶解、又は膨潤させることができず、その効果を十分に得ることができないおそれがある。

20

#### 【0051】

##### ▲5▼混練方法

本発明においては、水溶性溶剤に直接フタロシアニンブルー顔料を分散させるのではなく、まず、フタロシアニンブルー顔料を樹脂などとともに混練した後に水溶性溶剤に分散する。よってこの混練時にフタロシアニンブルー顔料が微粉碎されるため、粗大粒子を減少させることができる。

#### 【0052】

なお、このとき、上述の様に塩基性化合物を添加するため、塩基性化合物とアニオン性基を有する樹脂との相互作用によっても粗大粒子は著しく減少する。

30

そのため、この粗大粒子を除去する工程を省略することができ、製造効率が向上するとともに収率を向上させることができる。

#### 【0053】

本発明においては、混練中に水や水溶性有機溶剤などが蒸発しない様に、混合物（混練物）の質量が実質的に変化しない様に混練すると好ましい。そのため、混練開始から終了までの間、混合物中に、常に一定量の溶剤が存在し、混練初期にフタロシアニンブルー顔料の表面を濡らした溶剤が、当該溶剤によって好ましくは溶解、膨潤あるいは部分溶解した樹脂に置き換えられ、フタロシアニンブルー顔料の樹脂による被覆がスムーズに進行し、当該フタロシアニンブルー顔料が十分に被覆される。その結果、水性フタロシアニンブルー顔料分散液やインク組成物の分散安定性、長期保存安定性が著しく向上する。

40

#### 【0054】

さらに混練終了後においても溶剤が混練開始時とほぼ同量残っており、混練後の混合物の溶解、分散を極めて短時間に進行させることができる。

そして、このためには、閉鎖系で混練する混練機が好しく、攪拌槽と、一軸あるいは多軸の攪拌羽根を備えた混練機を用いると好ましい。攪拌羽根の数は特に限定しないが、高い混練作用を得るためには二つ以上の攪拌羽根のものが好ましい。

#### 【0055】

この様な構成の混練機を用いると、水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物を製造した後、これを同一攪拌槽中で直接水溶性溶剤で希釈し分散させて、水性フタロシアニンブルー顔料分散液を製造することができる。

50



なお、実質的に質量が変化しないとは、好ましくは混練前の混合物の仕込み量に対して混練中あるいは混練後の混練物の重さが好ましくは90質量%以上の範囲で維持されていることとする。

【0056】

この様な装置としてはヘンシェルミキサー、加圧ニーダー、パンバリーミキサー、プラネタリーミキサーなどが例示され、特にプラネタリーミキサーなどが好適である。本発明においては、好ましくはフタロシアニンブルー顔料濃度と、フタロシアニンブルー顔料と樹脂からなる固形分濃度が高い状態で混練を行うため、混練物の混練状態に依存して混練物の粘度が広い範囲で変化するが、プラネタリーミキサーは特に低粘度から高粘度まで広範囲に対応することができるためである。

10

【0057】

図1～図3はプラネタリーミキサーの構成の一例を示したものである。図中符号1は攪拌槽であって、この中空円筒形の攪拌槽1は上下に略二分割されている攪拌槽1の上方部材2の上面の内側には図2に拡大図で示した様に、杵型ブレードからなる攪拌羽根4、5が回転自在に設けられている。

【0058】

そして、攪拌時には上方部材2と下方部材3とが一体化し、閉鎖系となる。攪拌槽1の上方部材2の内側には図2に拡大図で示した様に、杵型ブレードからなる攪拌羽根4、5が一つのローター6に保持されている。ローター6が回転（公転）すると、攪拌羽根4、5は同一方向に回転（自転）する。そして、図3に示した様に、ローターの公転運動とともに2本の攪拌羽根4、5がそれぞれ自転運動する、いわゆる遊星運動（プラネタリー運動）しながら攪拌槽1内部に装填された混練対象物の混練が行われる。なお図3に示したのは攪拌槽1の公転1回転における2本の攪拌羽根4、5の先端の軌跡である。

20

【0059】

プラネタリーミキサーにおいては、この様な攪拌羽根4、5のプラネタリー運動により、攪拌羽根4、5相互間、および攪拌羽根4、5と攪拌槽1内面との間で強力な剪断力が作用し、高度の攪拌、混練、分散作用が得られる。

【0060】

なお、プラネタリーミキサーなどの閉鎖系の混練機を用いて混練すると、時間とともに消費電流が徐々に増加し、30分以内に極大値に達した後、徐々に減少する。

30

すなわち、混合物を所定の温度（樹脂の種類などにもよるが、例えば40～70℃）に加温しつつ、混ぜ合わせていると、樹脂が粘ちょうとなり、フタロシアニンブルー顔料と混合されることにより、攪拌羽根4、5の回転に大きな負荷がかかる。このとき、攪拌羽根4、5相互間およびこれら攪拌羽根4、5と攪拌槽1との間において、材料に大きな剪断力が印加され、フタロシアニンブルー顔料の微粉砕が効率的に行われるとともに、フタロシアニンブルー顔料は材料中に、充分に分散、混合され、樹脂にて被覆される。そして、特にプラネタリーミキサーの様に閉鎖系の混練機を用いると、効果的な混練が行われるため30分以内に樹脂、フタロシアニンブルー顔料、水溶性有機溶剤がほぼ完全に混ざり合い、攪拌羽根4、5にかかる負荷が小さくなる。そのため、消費電流が徐々に減少する。

【0061】

この様に本発明において、プラネタリーミキサーなどの閉鎖系の混練機を用いて混合を行うと、混練時間と混練機（プラネタリーミキサー）の消費電力との関係のグラフにおいて、1つ以上の消費電力の極大値が得られるという特徴が見られる。

40

【0062】

この様に閉鎖系で混練すると、仕込みの混合物の質量に対して混練中に混練物の質量が実質的に変化せず、仕込みと同様の組成を備えた水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物を得ることができ、製造安定性が向上する。

また、混練初期からフタロシアニンブルー顔料濃度、固形分濃度が高い状態で混練するため、混練によって加えられる剪断力によってフタロシアニンブルー顔料が解砕され、未分散の粗大粒子が減少する。その結果、後の工程で粗大粒子を除去する必要がなく、収率が

50



良好となる。

なお、水溶性有機溶剤を除去する場合には、混練後に加熱、乾燥して除去することすることもできる。

#### 【0063】

##### (2) 水性フタロシアニンブルー顔料分散液の製造方法

水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物は、通常半固体状あるいは固体状の堅練品である。そこで、この水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物を分散させて水性フタロシアニンブルー顔料分散液を製造する。なお、水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物中のフタロシアニンブルー顔料は水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物の製造時に既に解砕されているので、水性フタロシアニンブルー顔料分散液を得るための分散時間が短く、製造効率が向上する。

10

また、本発明の水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物は、アニオン性基を有する樹脂と塩基性化合物との相互作用により、水に対する溶解性、分散性が良好なので速やかに溶解、分散する。この様に水に速やかに分散、溶解し、これが安定に保持されることが、本発明の水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物の大きな特徴である。

#### 【0064】

本発明において、水溶性溶剤とは、水、あるいは水と容易に混ざり合う水溶性有機溶剤を含むものとする。ここで用いる水溶性有機溶剤としては、例えばエタノール、イソプロピルアルコールなどの低級アルコール；エチレングリコールヘキシルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテルなどのアルキルアルコールのエチレンオキシド付加物やプロピレングリコールプロピルエーテルなどのアルキルアルコールのプロピレンオキシド付加物などが挙げられる。

20

#### 【0065】

分散機は、公知のものを用いることができ、例えば、メディアを用いたものでは、超音波ホモジナイザードペイントシェーカー、ボールミル、アトライター、バスケットミル、サンドミル、サンドグライnder、ダイノミル、ディスパーマット、SCミル、スパイクミル、アジテーターミルなどを挙げられる。また、メディアを用いないものとしては、超音波ホモジナイザー、ナノマイザー、デゾルバー、ディスパー、高速インペラー分散機などがあげられるが、これらの中でもメディアを用いた分散機は分散能力が高いため好ましい。なお、分散後に必要に応じて水溶性溶剤で濃度調整を行っても良い。

30

#### 【0066】

また、必要に応じて水性フタロシアニンブルー顔料分散液調整時に、さらにアルカリ剤など各種公知の添加剤を配合することができ、アルカリ剤を添加すると分散安定性などが向上し好ましい。

なお、用いる分散機などの種類によっては、分散機で分散（本分散）を行う前に、必要に応じて水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物に水溶性溶剤を添加し、混合、希釈して、前記分散機で処理するのに適した粘度に調整すると好ましい（以下、この粘度調整されたものを粘度調整物と呼ぶ場合がある）。

例えばサンドミルを用いる時には、固形分濃度で10～40質量%となる様に希釈し、十～数百mPa・sの粘度に調整した後にサンドミルを駆動させて分散を行うと好ましい。

40

#### 【0067】

本発明においては、例えば上述の攪拌槽と攪拌羽根を備えた混練機で混練を行って混練物を得た後、この攪拌槽内の混練物に水溶性溶剤を添加し、混合することにより、粘度調整を行うことができる。したがって、混練物の製造から粘度調整までをひとつの装置で連続的に行うことができ、製造効率を向上させることができる。なお、粘度調整物は、例えば必要に応じて攪拌槽から取り出して、上記分散機による分散を行って水性フタロシアニンブルー顔料分散液とする。

なお、攪拌槽内で所定の粘度まで調整した後、さらに攪拌槽から取り出して、水溶性溶剤と混合して粘度調整を行って粘度調整物とし、これをさらに水溶性溶剤にて分散させて水性フタロシアニンブルー顔料分散液とすることもできる。

50



## 【0068】

## (3) インク組成物の製造方法

インク組成物は、上述の様にして得られた水性フタロシアニンブルー顔料分散液をさらに水溶性溶剤にて希釈して製造することができる。インク組成物中に含有されるフタロシアニンブルー顔料濃度は2～10質量%程度が好ましい。

## 【0069】

水性フタロシアニンブルー顔料分散液を希釈する水溶性溶剤には水溶性有機溶剤が配合されていると、インク組成物において、乾燥防止、粘度調整、濃度調整に寄与するため、好ましい。水溶性有機溶剤としては、上述の水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物を分散するために用いるものと同様のものを例示することができる。

10

## 【0070】

また、記録媒体への浸透性を示す水溶性有機溶剤が配合されていると、インク組成物に浸透性を付与することができ、好ましい。インク組成物において、浸透性は、記録媒体へのインク組成物（フタロシアニンブルー顔料）の浸透性や記録媒体上でのドット径の調整を行うために必要な特性である。

## 【0071】

浸透性を示す水溶性有機溶剤としては、例えばエタノール、イソプロピルアルコールなどの低級アルコール；エチレングリコールヘキシルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテルなどのアルキルアルコールのエチレンオキシド付加物；プロピレングリコールプロピルエーテルなどのアルキルアルコールのプロピレンオキシド付加物などが挙げられる。

20

## 【0072】

インク組成物には、水溶性溶剤と水性フタロシアニンブルー顔料分散液用混練物の他に、例えば公知の添加剤などを配合することができる。

配合可能なものとしては、例えばアルカリ剤、pH調整剤、界面活性剤、防腐剤、キレート剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、紫外線硬化性樹脂などを例示することができる。

本発明においては、例えば水性フタロシアニンブルー顔料分散液、水溶性溶剤、必要に応じて各種添加剤を加えて均一に攪拌することにより、インク組成物を製造することができる。

30

## 【0073】

このインク組成物は、インクジェット記録用のインクとして好適に用いることができる。適用するインクジェットの方式は特に限定するものではないが、連続噴射型（荷電制御型、スプレー型など）、オンデマンド型（ピエゾ方式、サーマル方式、静電吸引方式など）などの公知のものを例示することができる。

そして、このインク組成物は、これら各種のインクジェット方式に適用した場合に、極めて安定したインク吐出が可能となる。

## 【0074】

## 【実施例】

以下、本発明を実施例を示して詳しく説明する。

40

なお、特に断りがない限り「部」は「質量部」、「%」は「質量%」である。

また、本実施例及び比較例に使用したフタロシアニンブルー顔料は以下の通りのものである。

## 【0075】

## 【表1】



フクロニンブルー顔料 (製品名)	メーカー	一般名称(C.I.No)	記載
ファストゲンブルー TGR	大日本インキ化学工業株式会社	Pigment Blue 15:3	実施例 1 比較例 1
IRGALITE Blue 8700	チバスペシャルティケミカルズ株式会社 製	Pigment Blue 15:3	実施例 2 比較例 2
IRGALITE Blue GLVO	チバスペシャルティケミカルズ株式会社 製	Pigment Blue 15:4	実施例 3 比較例 3

10

## 【 0 0 7 6 】

また、同様に本実施例及び比較例に使用した樹脂 S 及び T は以下のものである。

樹脂 S : モノマー組成比で、スチレン／メタアクリル酸／アクリル酸 = 77 / 13 / 10 (質量比) であり、質量平均分子量 12000、酸価 151 mg KOH / g、ガラス転移点 107℃である樹脂。

樹脂 T : モノマー組成比で、スチレン／メタアクリル酸／アクリル酸 = 77 / 13 / 10 (質量比) であり、質量平均分子量 7500、酸価 150 mg KOH / g、ガラス転移点 107℃である樹脂。

20

## 【 0 0 7 7 】

(実施例 1)

下記組成の混合物を、容量 50 L のプラネタリーミキサー PLM-V-50 V (株式会社井上製作所製) に仕込み、ジャケットを加温し、内容物温度が 60℃になるまで低速 (自転回転数: 21 rpm, 公転回転数: 14 rpm) で混練を行い、内容物温度が 60℃に達した後、高速 (自転回転数: 35 rpm, 公転回転数: 24 rpm) に切替、混練を継続した。

樹脂T 2500g

ファストゲンブルーTGR (Pigment Blue 15:3)

(大日本インキ製) 5000g

34質量%水酸化カリウム水溶液(KOH) 1103g

ジエチレングリコール 2390g

30

## 【 0 0 7 8 】

高速への切替時のプラネタリーミキサー電流値は 7 A であった。その後、混練を継続し、プラネタリーミキサーの最大電流値が 15 A を示した。最大電流値を示してから 15 分後、プラネタリーミキサー電流値は 7.5 A に低下し安定したこの状態で混練を 3 時間継続して混練物を得た。

40

続いて、攪拌槽内の混練物に、イオン交換水を 500 g 加え、混練を継続し、均一に混合されたことを確認し、さらに 500 g のイオン交換水を加え、同様に均一に混合されるまで混練し、粘度調整を行った。

以下同様にして、イオン交換水を 500 g ずつ加え、総量 4000 g のイオン交換水を加えた。

ついで、混練を継続しながら、イオン交換水を加える量を 1000 g / 回にし、上記と同様に均一に混合されたことを確認しながらさらに総量 4000 g のイオン交換水を加えた。

イオン交換水の添加が終了した後、プラネタリーミキサーから粘度調整物を取り出した。

取り出した粘度調整物 10.00 kg に、ジエチレングリコール 4.00 kg、イオン交

50



換水 3. 29 kg を分散攪拌機で攪拌しながら少量ずつ添加して、分散させた。さらに、ビーズミル（浅田鉄工製ナノミル NM-G2L）にて下記条件で分散を実施し、顔料分散液 A1 を得た。

【0079】

#### 分散条件

分散機	ナノミル NM-G2L（浅田鉄工製）
ビーズ	φ0.3mm ジルコニアビーズ
ビーズ充填量	85%
冷却水温度	10℃
回転数	2660rpm (ディスク周速: 12.5m/sec)
送液量	200g/min

10

なお、分散は上記条件で、4 回分散機を通す（4 パス）ことで行った。

顔料分散液 A1 は、固形分濃度 24 質量%、顔料濃度 15.2 質量% であった。

【0080】

（比較例 1）

20

実施例 1 において、34 質量% 水酸化カリウム水溶液の代わりにイオン交換水とすること以外は、実施例 1 と全く同様にしてプラネタリーミキサーを用いて、粘度調整物を得た。このプラネタリーミキサーでの混練時の状態は、実施例 1 と異なり、明確な電流値の変化が無く、7~8 A で推移した。

得られた粘度調整物 10 kg にジエチレングリコール 4 kg、34 質量% 水酸化カリウム水溶液 551.5 g、イオン交換水 2.93 kg を分散攪拌機で攪拌しながら少量ずつ添加して、分散させた。さらに、実施例 1 と全く同様にしてビーズミルで分散を実施したが、分散 1 パス目において、分散機への送液圧力が上昇し、200 ml/min では送液できないため、50 ml/min まで送液量を低下させて行った。

2 パス目以降からは、200 ml/min で送液することが可能であり、4 パスまで実施し、顔料分散液 B1 を得た。

30

顔料分散液 B1 の固形分濃度は 23.5 質量% で、顔料濃度は 14.9 質量% であった。

【0081】

（実施例 2）

実施例 1 において、ファストゲンブルー TGR の代わりに、IRGALITE Blue 8700（Pigment Blue 15:3）：チバスペシャリティーケミカル株式会社製とすること以外は実施例 1 と同様にして、顔料分散液 A2 を得た。

このとき、プラネタリーミキサー混練時の電流値は、初期 7 A で、その後最大 14 A まで達し、混練継続に伴い徐々に低下した。

また、ビーズミルでの分散でも実施例 1 と同様に、4 パスを問題無く実施可能であった。

40

顔料分散液 A2 の固形分濃度は 23.9 % で、顔料濃度は 15.1 % であった。

【0082】

（比較例 2）

下記組成の混合物を、容量 50 L のプラネタリーミキサー PLM-V-50 V（株式会社井上製作所製）に仕込み、ジャケットを加温し、内容物温度が 60℃ になるまで低速（自転回転数：21 rpm，公転回転数：14 rpm）で混練を行い、内容物温度が 60℃ に達した後、高速（自転回転数：35 rpm，公転回転数：24 rpm）に切替、混練を継続した。



樹脂T

2500g

IRGALITE Blue '8700 (Pigment Blue 15:3)

(チバスペシャリティーケミカルス株式会社製)

5000g

ジエチレングリコール

3125g

## 【0083】

プラネタリーミキサーの負荷電流値はスタート時点で6 Aであったが、45分後には最大の9 Aに到達した。その後徐々に減少し135分以降は5.0～5.5 Aと漸減しつつも安定した。120分後以降混練終了近くまでにジエチレングリコールの追加分6875 kgを少量追加し、240分後混練を終了し、粘度調整液を得た。この粘度調整物の固形分濃度は43質量%であった。

10

この粘度調整物10 kg、水7583 g、34質量% KOH水溶液632.4 gの配合で、分散攪拌機を用いて分散液化した。

この分散液を、実施例2と同様にして分散を行い顔料分散液B2を得た。

このときのビーズミルでの分散作業は良好で、条件通りに作業することが可能であった。

顔料分散液B2の固形分濃度は24.9質量%、顔料濃度は15.8質量%であった。

## 【0084】

(実施例3)

実施例2において、IRGALITE Blue 8700の代わりに、IRGALITE Blue GLVO (Pigment Blue 15:4) : チバスペシャリティーケミカルス株式会社製とし、樹脂Tを樹脂Sとすること以外は実施例2と同様にして、顔料分散液A3を得た。ただし、34質量%水酸化カリウムの添加量は、1110.3 gとした。

20

このとき、プラネタリーミキサー混練時の電流値は、初期7 Aで、その後最大14 Aまで達し、混練継続に伴い徐々に低下した。

また、ビーズミルでの分散でも実施例2と同様に、4パスを問題無く実施可能であった。

顔料分散液A3の固形分濃度は23.8質量%で、顔料濃度は15.1質量%であった。

## 【0085】

(比較例3)

比較例2において、IRGALITE Blue 8700の代わりに、IRGALITE Blue GLVO (Pigment Blue 15:4) : チバスペシャリティーケミカルス株式会社製とし、樹脂Tを樹脂Sとすること以外は比較例2と同様にして、顔料分散液B3を得た。ただし、34質量%水酸化カリウムの添加量は、636.5 gとした。

30

このとき、プラネタリーミキサー混練時の状況は、比較例2とほぼ同様な挙動を示した。

また、ビーズミルでの分散状況は、比較例2と同様であった。

顔料分散液B3の固形分濃度は23.7質量%で、顔料濃度は15.7質量%であった。

## 【0086】

【表2】

40



項目	分散液	固形分濃度(質量%)	顔料濃度(質量%)
実施例 1	A1	24.0	15.2
実施例 2	A2	23.9	15.1
実施例 3	A3	23.8	15.1
比較例 1	B1	23.5	14.9
比較例 2	B2	24.9	15.8
比較例 3	B3	24.8	15.7

10

## 【0087】

(水性顔料分散液の評価)

上述の様に得られた実施例、比較例の顔料分散液について、それぞれ顔料濃度が14.5質量%になるように、イオン交換水を加えて濃度調整を行った。

顔料濃度を調整した顔料分散液について、マイクロトラックUPA粒度分析計(Leeds & Northrup社製)で粒径測定を実施した。その際、粒径測定サンプルは粒径測定可能な濃度となるように、イオン交換水で適宜希釈した。

また、調整した顔料分散液をスライドガラス上に極少量採取し、スライドガラス上の分散液滴に空気を巻き込まないようにカバーガラスを乗せ、分散液膜厚を一定にした状態で、200倍の倍率で透過光による顕微鏡観察を行い、粗大粒子の観察を行った。

20

結果を表3に示した。

## 【0088】

【表3】

項目	平均粒径(nm)	顕微鏡観察	分散判定
実施例 1	115	1 $\mu$ m以上の粗大粒子殆ど無し	○
実施例 2	162	1 $\mu$ m以上の粗大粒子少量有り	○
実施例 3	174	1 $\mu$ m以上の粗大粒子少量有り	○
比較例 1	152	5 $\mu$ m以上の粗大粒子まばらに有り	×
比較例 2	173	1~5 $\mu$ mの粗大粒子多数有り	×
比較例 3	187	5 $\mu$ m以上の粗大粒子まばらに有り	×

30

## 【0089】

分散液の粒径、顕微鏡観察結果より、本発明に係る実施例においては、従来の方法である、顔料と樹脂とを、塩基性化合物を添加しないで混練した後ビーズミルで分散する比較例の方法と比較して、塩基性化合物を添加して混練することにより、顕著に粒径も細かくすることができ、粗大粒子についてはその残存量を飛躍的に少なくすることができることが判った。

40

## 【0090】

(分散安定性(保存安定性)の評価)

実施例、比較例の顔料分散液について、分散液の評価と同様に、それぞれ顔料濃度が14.5%になるようにイオン交換水を加えて調整を行った。

顔料濃度の調整を行った分散液について、スクリー管等のガラス容器に密栓し、60℃の恒温器で4週間の加熱試験を行い、加熱試験前後の粒径変化及び沈降物の有無等の分散液状態を目視で観察することにより、分散安定性の評価を実施した。

50



結果を表 4 に示した。

【 0 0 9 1 】

【表 4】

項目	分散液	初期粒径 (nm)	加熱後粒径 (nm)		変化率(%)		沈降物の有無
			2 週間後	4 週間後	2 週間後	4 週間後	
実施例 1	A1	115	110	117	-4.3	1.7	無
実施例 2	A2	162	158	163	-2.4	0.6	無
実施例 3	A3	174	172	175	-1.1	0.6	無
比較例 1	B1	152	167	185	9.9	21.7	有
比較例 2	B2	173	172	188	-0.5	8.7	無
比較例 3	B3	187	186	199	-0.5	6.4	有

10

【 0 0 9 2 】

分散液を一定温度で保存し、平均粒径変化及び沈降物の有無を観察した結果より、本発明に係る実施例においては、従来の方法である、顔料と樹脂とを、塩基性化合物を添加しないで混練した後ビーズミルで分散する比較例の方法と比較して、短期間の保存においては差異は少ないが、長期間の保存では、平均粒径の増加が少ないことは明白であり、また沈降物の発生が少ないことから、本発明の係る実施例ではより分散安定性が良好であることが判った。

20

【 0 0 9 3 】

(インク組成物の調整)

得られた分散液 A 1、A 2、A 3、B 1、B 2 及び B 3 を下記配合 (表 5) にて調整し、顔料濃度 3.0 質量%のインク組成物 A I 1、A I 2、A I 3、B I 1、B I 2 及び B I 3 を得た。

【 0 0 9 4 】

【表 5】

インク	分散液	サニックス GP-600*	DEG	イソ交換水
A I 1	A 1 19.7	5.0	5.0	70.3
A I 2	A 2 19.9	5.0	5.0	70.1
A I 3	A 3 19.9	5.0	5.0	70.1
B I 1	B 1 20.1	5.0	5.0	69.9
B I 2	B 2 19.0	5.0	5.0	71.0
B I 3	B 3 19.1	5.0	5.0	70.9

30

\* : 三洋化成製

(単位 : 部)

【 0 0 9 5 】

(印字試験)

得られたインク組成物を、ENCAD社製NOVAJET PROに搭載し、印字試験を実施した。

具体的には、A 4 の印字用紙 (ユポインクジェット専用紙) 10 枚に、ベタ印字と細線印字を行い、インクの吐出状態を確認した。

結果を表 6 に示した。

【 0 0 9 6 】

40

50



【表 6】

項目	インク	ベタ印字	細線印字	吐出
実施例 1	AI1	10 枚全て良好	良好	○
実施例 2	AI2	10 枚全て良好	良好	○
実施例 3	AI3	10 枚全て良好	10 枚全て印字可能。曲がりやや有り	○
比較例 1	BI1	2 枚目よりカスレ発生、3 枚目で印字不能	1 枚目で曲がり発生、2 枚目でヌケ発生、3 枚目で印字不能	××
比較例 2	BI2	6 枚目でカスレ発生、7 枚目で印字不能	5 枚目で曲がり発生、6 枚目でヌケ発生、7 枚目以降印字不能	×
比較例 3	BI3	3 枚目よりカスレ、4 枚目より印字不能	2 枚目よりヌケ発生、4 枚目で印字不能	××

10

## 【0097】

この結果、本発明の実施例は比較例と比べると、インクの吐出状況では大きな差が発生しており、本発明実施例が格段に優れた吐出安定性があることが判る。

20

## 【0098】

## 【発明の効果】

フタロシアニンブルー顔料が安定に分散し（分散安定性が良好で）、それが長期保存においても維持される（長期保存安定性が良好で）、優れた水性フタロシアニンブルー顔料分散液とインク組成物を得ることができた。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】プラネタリーミキサーの構成の一例を示した斜視図。

【図 2】プラネタリーミキサーの一部拡大図。

【図 3】プラネタリーミキサーにおける攪拌羽根の軌跡を示した説明図。

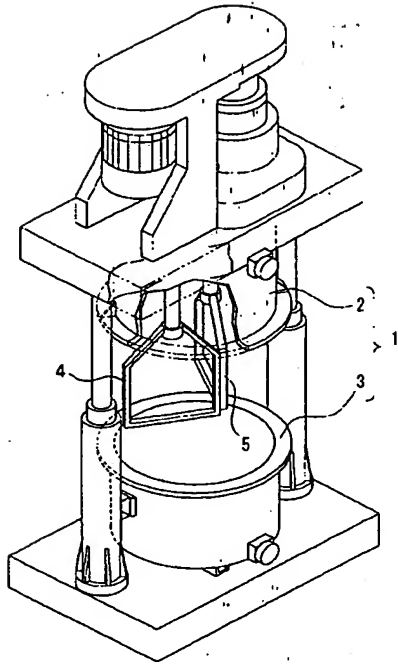
## 【符号の説明】

- 1 . . . . . 攪拌槽
- 2 . . . . . 攪拌槽の上部
- 3 . . . . . 攪拌槽の下部
- 4 及び 5 . . . 攪拌羽根
- 6 . . . . . ローター

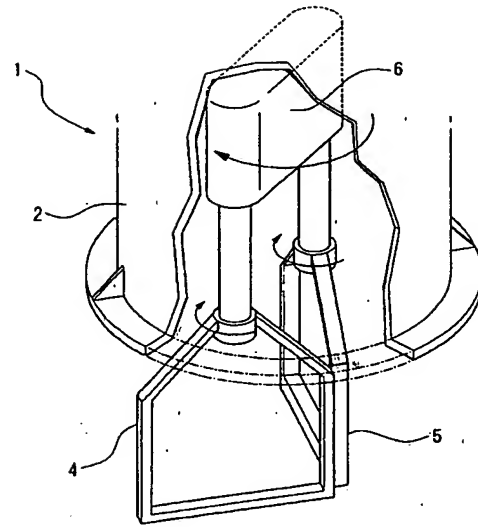
30



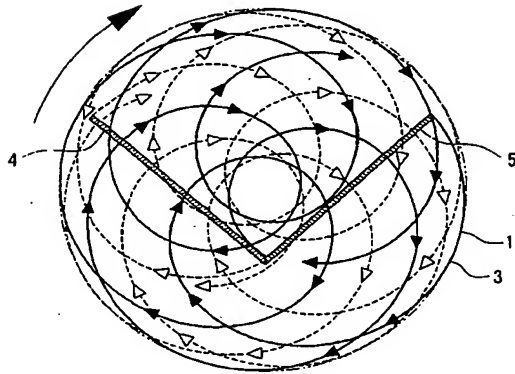
【図 1】



【図 2】



【図 3】





フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

C 0 9 B 67/46

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 3/04 1 0 1 Y

(72) 発明者 土井 律子

埼玉県さいたま市今羽町 1 3 0 - 1 プリモ 2 - 2 0 2 号

Fターム(参考) 2C056 EA04 EA13 EA26 FC02

2H086 BA55 BA59 BA60 BA62

4J002 AB011 BC031 BE021 BF021 BG011 BH021 CF001 CL001 CN031 DE057

DE227 DE237 EN027 EN037 EU156 FD096 FD207 GT00

4J037 AA30 CA10 CA16 CA18 CB16 CC02 CC11 CC13 CC15 CC16

CC17 CC24 CC26 CC27 CC29 DD04 DD23 EE11 EE28 EE41

EE43 EE44 EE48

4J039 AB02 AD03 AD06 AD08 AD10 AD14 AD23 AE04 AE06 AE08

BA14 BA16 BA17 BA29 BA30 BC34 BC60 BE01 CA07